



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química
Pós Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Resolução de sobreposição de picos de
cristalização, pelo método de Kurajica, caso não
isotérmico, em vidros teluretos e fosfatos.**

Francine Bettio Costa

Orientador: Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso

Ilha Solteira

2010



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Departamento de Física e Química

Pós Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Resolução de sobreposição de picos de cristalização,
pelo método de Kurajica, caso não isotérmico, em
vidros teluretos e fosfatos.**

Francine Bettio Costa

Orientador: Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso

Dissertação de mestrado apresentada
à Faculdade de Engenharia da
Universidade Estadual Paulista –
UNESP, Campus de Ilha Solteira – SP,
do Departamento de Física e Química,
pela mestranda Francine Bettio Costa,
como requisito para obtenção do
Título de Mestre em Ciência dos
Materiais

Ilha Solteira

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

- | | |
|-------|--|
| C837r | <p>Costa, Francine Bettio.</p> <p>Resolução de sobreposição de picos de cristalização, pelo método de Kurajica, caso não isotérmico, em vidros teluretos e fosfatos / Francine Bettio Costa. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010.</p> <p>82 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2010</p> <p>Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso</p> <p>Inclui bibliografia</p> <p>1. Vidro. 2. Cinética de cristalização. 3. Sobreposição. 4. Análise térmica.</p> |
|-------|--|

À minha família, em especial ao meu avô
Waldomiro Bettio e ao meu primo Válter Bettio
Júnior (*in memoriam*).

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, por me conceder mais essa conquista, pela proteção e pela força ao longo desses anos.

À minha mãe, pelo apoio e confiança e ao meu pai, pela paciência e dedicação em me acompanhar durante as incansáveis viagens.

A toda minha família, que ficou na torcida pela concretização desta etapa.

Ao meu orientador, Victor Ciro Solano Reynoso, pela amizade e conhecimentos e experiências compartilhadas.

Ao Silvio Rainho Teixeira (DFQB/FCT–UNESP), pela amizade, companheirismo, cumplicidade e dedicação especial a este trabalho.

Ao professor Marcelo Orlandi (IQ/UNESP), por ceder o equipamento para realização das análises de raios X.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, pela partilha de seus conhecimentos.

Aos meus amigos que contribuíram para o enriquecimento dos meus dias e à Agda Eunice de Souza pela colaboração nas etapas finais deste trabalho.

Ao PPGCM-Feis pela concessão da Bolsa (03/2008 – 03/2009).

A todas as pessoas, que direta ou indiretamente me auxiliaram, sem as quais este trabalho não teria se concretizado.

RESUMO

Os vidros preparados para diversas aplicações têm um ponto em comum: a possibilidade de nuclear e cristalizar novas fases, quando preparados a partir de uma massa fundida ou através de um tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea. Neste trabalho são apresentadas de forma sucinta as formulações teóricas de formação de vidros incidindo principalmente nos processos de nucleação e crescimento de fases. O estudo da cristalização de vidros pode ser feito através de métodos cinéticos baseados na descrição teórica formulada por Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Estes métodos descrevem os processos de nucleação e cristalização utilizando dados provenientes das curvas de DTA/DSC. Uma delas é aquela proposta por Kurajica, que determina os parâmetros cinéticos utilizando um modelo para a resolução da sobreposição dos picos de cristalização. Para a aplicação deste modelo, foram utilizados vidros teluretos, de composição $80\text{TeO}_2 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - 8\text{Li}_2\text{O} - 2\text{V}_2\text{O}_5$ (mol%) denominados TNLV, e vidros fosfatos, de composição $50\text{P}_2\text{O}_5 - 36\text{Na}_2\text{O} - 10\text{CdO} - 4\text{La}_2\text{O}_3$ (mol%), dopados com 20 e 60mg de CeO_2 denominados PNCL20 e PNCL60. O estudo cinético teve início com a identificação das fases cristalinas formadas, utilizando a difratometria de raios X (DRX). Considerando a formação de três fases cristalinas para cada sistema vítreo, a equação proposta por Kurajica foi aplicada, utilizando o software Origin 7.0, para determinação dos parâmetros cinéticos, a partir dos ajustes dos dados de DSC. Os coeficientes de Avrami (n) determinados mostraram que para o sistema TNLV o crescimento se dá em três dimensões com mecanismos diferentes, enquanto que para os sistemas PNCL20 e PNCL60, o crescimento ocorre em três dimensões com reação de interface. Foi observado que o sistema PNCL20 possui maior energia de ativação que o sistema PNCL60 e os resultados de DRX mostraram que os picos característicos das fases contendo CeO_2 , tornam-se mais intensos e mais finos no sistema PNCL60. Estes resultados mostram que o cério favorece a cristalização deste vidro.

Palavras-chave: Vidro. Cinética de cristalização. Sobreposição. Análise térmica,

ABSTRACT

The glasses prepared for various applications have one common point: the possibility of new phases nucleation and crystallization, when prepared from a melt or through a heat treatment above the glass transition temperature. In this work are presented briefly the theoretical formulations of formation of glass focusing mainly in the processes of phases nucleation and growth. The study of glass crystallization can be done by kinetic methods based on the theoretical description formulated by Johnson-Mehl-Avrami (JMA). These methods describe the processes of nucleation and crystallization using data from DTA/DSC curves. One model is that proposed by Kurajica which determine the kinetic parameters resolving overlapping peaks of crystallization. To apply this model were used a tellurite glass, with composition $80\text{TeO}_2 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - 8\text{Li}_2\text{O} - 2\text{V}_2\text{O}_5$ (mol%) denominated TNLV, and two phosphate glasses of composition $50\text{P}_2\text{O}_5 - 36\text{Na}_2\text{O} - 10\text{CdO} - 4\text{La}_2\text{O}_3$ (mol%) doped with 20 and 60mg of CeO_2 denominated PNCL20 and PNCL60. The kinetic study started us with the identification of crystalline phase, using the X-ray diffraction (XRD). Considering that three crystalline phases are formed for each glassy system, the Kurajica equation was applied using the Origin 7.0 software, for determining the kinetic parameters. The calculated Avrami coefficients (n) shown that for the TNLV system the growth occurs in three dimensions with different mechanisms, while for the PNCL20 and PNCL60 systems the growth occurs in three dimensions with an interface reaction. It was observed that the PNCL20 system has higher activation energy than the PNCL60 system and XRD patterns showed that the characteristic peaks of the phases containing CeO_2 , become higher and thinner in the system PNCL60. These results show that the cerium may favor the glass crystallization.

Key-words: Glass. Crystallization kinetics. Overlapping. Thermal analysis.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	8
CAPÍTULO 1 – VIDRO	9
1.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	9
1.1.1 <i>Definição de vidro</i>	9
1.1.2 <i>Temperatura de transição vítrea</i>	10
1.1.3 <i>Temperatura de fusão</i>	10
1.1.4 <i>Viscosidade</i>	11
1.2 FORMAÇÃO DE UM VIDRO A PARTIR DE UM FUNDIDO	12
1.2.1 <i>Resfriamento lento</i>	12
1.2.2 <i>Resfriamento rápido</i>	13
1.3 CONDIÇÕES PARA A VITRIFICAÇÃO DE VIDROS À BASE DE ÓXIDOS	13
1.3.1 <i>Critério de Goldschmidt (1926)</i>	14
1.3.2 <i>Regras de Zachariassen (1932)</i>	14
1.3.3 <i>Stanworth (1950)</i>	16
1.4 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDOS NAS PROPRIEDADES DO VIDRO	16
1.5 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE VIDROS.....	17
CAPÍTULO 2 – CRISTALIZAÇÃO	18
2.1 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA.....	18
<i>TAXA DE NUCLEAÇÃO</i>	22
2.2 NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA	25
<i>TAXA DE NUCLEAÇÃO</i>	27
2.3 CRESCIMENTO DOS CRISTAIS.....	27
CAPÍTULO 3 – CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	31
3.1 BASE TEÓRICA.....	31
3.1.1 <i>Tratamento isotérmico</i>	31
3.1.2 <i>Tratamento não isotérmico</i>	32
3.1.3 <i>Cálculo da fração cristalizada</i>	33
3.2 ANÁLISE TÉRMICA.....	34
3.2.1 <i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	34
3.2.2 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	35
3.3 TEMPERATURAS E REGIÕES DE TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS	36
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	37
3.5 RESOLUÇÃO DE PICOS SOBREPOSTOS E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS POR ANÁLISE DA CURVA DE DTA/DSC PROPOSTA POR KURAJICA.....	38
3.5.1 <i>Base teórica</i>	39
CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	42
4.1 SÍNTESE DOS VIDROS	42
4.1.1 <i>Processo para obtenção do vidro</i>	42
4.1.2 <i>Processo de esfriamento e moldagem</i>	42
4.2 SISTEMAS VÍTREOS.....	43
4.2.1 <i>TNLV: 80TeO₂ - 10Nb₂O₅ - 8Li₂O - 2V₂O₅</i>	43
4.2.2 <i>PNCL20 e PNCL60: 50P₂O₅ - 36Na₂O - 10CdO - 4La₂O₃ (20 e 60 mg de CeO₂)</i>	44
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	45
4.3.1 <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	45
4.3.2 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	45

4.4	PROCEDIMENTO USADO NA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS UTILIZANDO O MODELO DE RESOLUÇÃO PARA PICOS SOBREPOSTOS PARA CINÉTICA NÃO ISOTÉRMICA PROPOSTO POR KURAJICA ⁽²⁰⁾	46
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES		47
5.1	SISTEMA VÍTREO TNLV: 80TEO ₂ - 10NB ₂ O ₅ - 8Li ₂ O - 2V ₂ O ₅	47
5.1.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	47
5.1.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	48
5.2	SISTEMAS VÍTREOS PNCL20 E PNCL60: 50P ₂ O ₅ - 36NA ₂ O - 10CdO - 4LA ₂ O ₃ (20 E 60 MG DE CEO ₂)	57
5.2.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	58
5.2.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - PNCL20</i>	59
5.2.3	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – PNCL60</i>	68
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES		79
6.1	SISTEMA VÍTREO TNLV: 80TEO ₂ - 10NB ₂ O ₅ - 8Li ₂ O - 2V ₂ O ₅	79
6.2	SISTEMAS VÍTREOS PNCL20 E PNCL60: 50P ₂ O ₅ - 36NA ₂ O - 10CdO - 4LA ₂ O ₃ (20 E 60 MG DE CEO ₂)	80
REFERÊNCIAS		82
APÊNDICE A		85

INTRODUÇÃO

Um dos objetivos deste trabalho é desenvolver um programa de ajuste das curvas de DSC baseados não somente no princípio matemático, mas com embasamento físico, por meio das equações propostas no modelo não isotérmico de cristalização de vidros, proposto por Kurajica⁽²⁰⁾ para então, obter os valores da energia de ativação, fator de frequência e o coeficiente de Avrami das fases cristalizadas em vidros teluretos e fosfatos.

Para realizar este estudo utilizamos duas famílias de vidros. O sistema TNLV de vidros de telúrio de composição: $80\text{TeO}_2 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - 8\text{Li}_2\text{O} - 2\text{V}_2\text{O}_5$, e o sistema PCNL baseado no formador P_2O_5 de composição: $50\text{P}_2\text{O}_5 - 36\text{Na}_2\text{O} - 10\text{CdO} - 4\text{La}_2\text{O}_3$ dopados com diferentes concentrações de CeO_2 de 20mg e 60mg. O estudo deste sistema foi para dar seqüência ao trabalho de mestrado do aluno Vabson Guimarães Borges⁽²⁸⁾ quanto ao estudo da cinética de cristalização de sistemas vítreos.

CAPÍTULO 1 – VIDRO

Os vidros são muito utilizados em diversas aplicações, desde utensílios domésticos, arte, até a produção de instrumentos ópticos etc. A pesquisa científica visa aprimorar as propriedades ópticas e a indústria visa a produção de vidros e vitro-cerâmicos especiais. As diversas aplicações são possíveis porque apresentam uma ampla variação nas suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas, que são dependentes da composição química, conformação estrutural e da história térmica da sua elaboração.

A cristalização controlada de vidros visa a produção de novos materiais, dotados de características diferenciadas, “os vitro-cerâmicos”.⁽¹⁾, que surgiram há pouco mais de 40 anos.

1.1 Conceitos fundamentais

1.1.1 Definição de vidro

É difícil definir um vidro, com precisão, do ponto de vista científico. Ele pode ser definido de duas maneiras: operacional e estrutural. A definição operacional diz que *um vidro é um sólido obtido pelo congelamento de um líquido sem cristalização* e a definição estrutural diz que *um vidro é um sólido não cristalino*⁽²⁾. No entanto, há controvérsias e nenhuma das duas definições é completamente satisfatória. A definição operacional não ajuda muito quando a origem e o modo de preparação do espécime (que pode ser formado por um grande número de processos como: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel entre outros) forem desconhecidos. Já a definição estrutural é geral demais, pois um sólido não cristalino pode ser dividido em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. A diferença entre as duas classes está na presença do fenômeno de transição vítrea característica nos vidros.

Portanto, a melhor definição que pode ser adotada para o vidro é: *um vidro é um sólido não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea, formado através de qualquer técnica de preparação*⁽³⁾.

1.1.2 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma temperatura característica para os vidros, que define a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Quando se aquece um vidro acima da T_g , o comportamento viscoelástico tem início, devido à possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Sendo assim, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. Diz-se, neste caso, que ocorre um aumento na entropia configuracional do sistema⁽³⁾.

1.1.3 Temperatura de fusão

A fusão corresponde à transformação de um material sólido (estrutura ordenada de cadeias moleculares) em um líquido (estrutura aleatória) mediante aquecimento. A temperatura correspondente a essa transformação é chamada de temperatura de fusão, T_f . Os materiais vítreos não têm uma temperatura de fusão definida, como os materiais cristalinos, pois se tornam gradualmente mais viscosos à medida que a temperatura diminui⁽⁴⁾.

1.1.4 Viscosidade

A viscosidade, η , de um vidro é uma das propriedades mais importantes empregada na conformação do vidro. A capacidade de um vidro em ser conformado pode ser em grande parte modificada pela alteração da sua composição e da temperatura.

A **figura 1.1** ilustra a variação do $\log \eta$ em função da temperatura para um vidro sodo-cálcico do tipo embalagem. Observa-se que à medida que a temperatura diminui, a viscosidade aumenta de forma contínua, resultando num congelamento progressivo do líquido e, portanto, na sua solidificação. A temperatura de trabalho na qual $\log \eta = 4$, corresponde à viscosidade conveniente para o início de diversas operações de conformação (o vidro se comporta como um sólido visco-elástico). Acima de $\sim 1100^\circ\text{C}$, esse vidro se comporta como um líquido viscoso. Abaixo da temperatura de amolecimento ou softening point, na qual $\log \eta = 7,6$, o vidro encontra-se rígido não podendo mais ser conformado plasticamente⁽¹⁾.

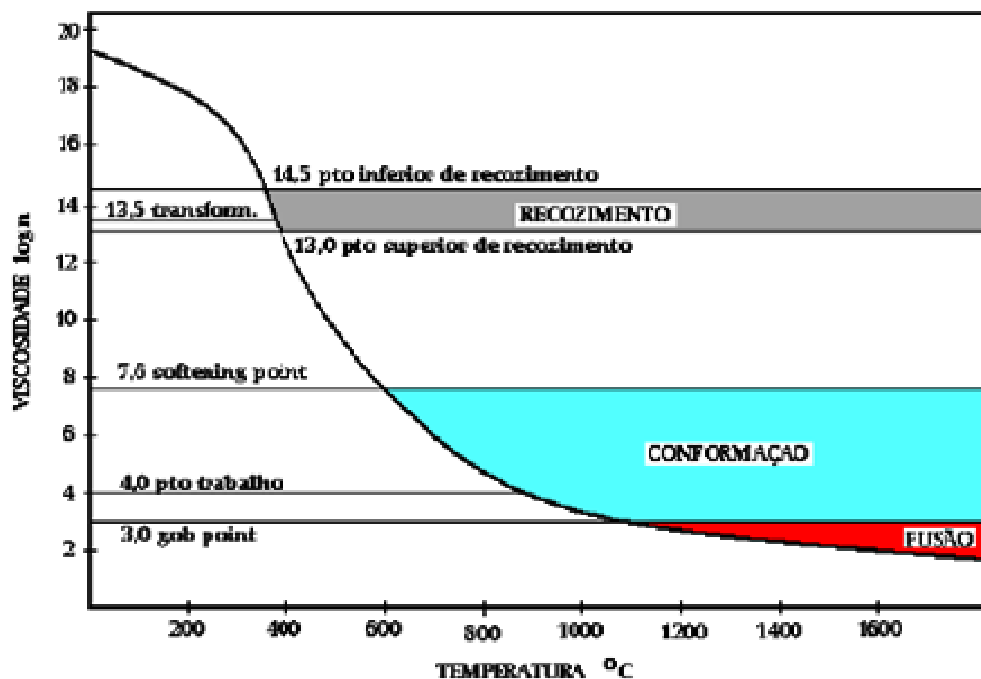


Figura 1.1: Diagrama da viscosidade em função da temperatura para um vidro sodo-cálcico do tipo embalagem⁽¹⁾.

1.2 Formação de um vidro a partir de um fundido

As temperaturas nas quais a fusão e/ou a transição vítrea ocorrem são determinadas a partir de um gráfico do volume específico em função da temperatura (**Figura 1.2**). No decorrer do processo de fusão, a massa fundida tem grande semelhança com um líquido, e de acordo com a taxa de resfriamento, essa massa fundida pode trilhar diferentes caminhos na formação de sua estrutura interna.

1.2.1 Resfriamento lento

Ao atingir a T_f , o material cristaliza e seu volume específico cai descontinuamente, pois as moléculas que antes estavam desorganizadas passam a se ordenar na forma de cristais. Após a completa cristalização do material, uma continuação no resfriamento provoca novamente uma diminuição no volume específico. A variação do volume específico é menor para o estado sólido do que para o líquido devido à menor liberdade de movimentação que os átomos arranjados na forma de cristais apresentam.

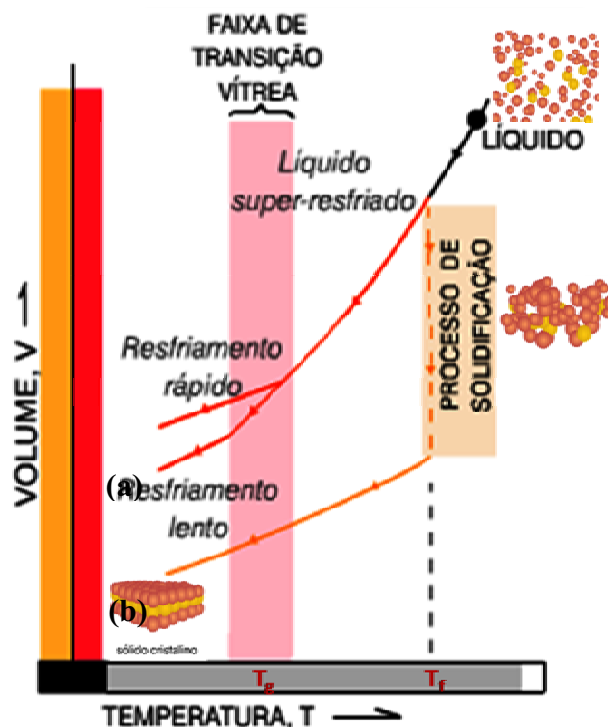


Figura 1.2: Diagrama da variação do volume específico em função da temperatura para (a) um vidro e (b) um cristal⁽⁶⁾.

1.2.2 Resfriamento rápido

O volume específico diminui como função da redução na agitação das moléculas. A diminuição da temperatura provoca um aumento na viscosidade desse líquido, obtendo-se um líquido super-resfriado. Ao atingir a T_g , o material passa a se comportar como um sólido cristalino, apesar de apresentar características de um líquido. Essa mudança na curva de resfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado ao vidro^(1,2,3,5,6).

Dentro deste processo, a T_g pode assumir diversos valores de acordo com a taxa de resfriamento do material. A dependência da T_g com a taxa de resfriamento pode ser explicada pelo conceito de tempo de relaxação molecular, o qual é caracterizado como sendo o tempo necessário à adaptação da estrutura quando há uma variação de temperatura. Velocidades de resfriamento baixas significam maior oportunidade de ocorrência de relaxação estrutural, tornando a temperatura, na qual os átomos ficam congelados, mais baixa⁽⁷⁾.

Em temperaturas bem abaixo de T_g , a mobilidade das cadeias é muito pequena e o estado amorfo fica congelado praticamente indefinidamente. Em temperaturas acima de T_g , as cadeias podem adquirir mobilidade suficiente para dar início ao processo de cristalização. Da mesma maneira, o resfriamento lento a partir de uma amostra fundida pode propiciar tempo suficiente para macromoléculas se acomodarem em sítios cristalinos.

Portanto, para que um vidro seja formado é necessário que a taxa de resfriamento da massa fundida seja rápida o suficiente para evitar a organização das cadeias moleculares.

1.3 Condições para a vitrificação de vidros à base de óxidos

Considerando que os vidros de maior importância comercial são baseados em óxidos, as teorias estruturais mais difundidas são aquelas que conseguem explicar e prever, com maior sucesso, a formação destes vidros.

1.3.1 Critério de Goldschmidt (1926)

A mais simples e antiga teoria de formação de vidros baseou-se na observação de Goldschmidt, de que a fórmula estequiométrica associada à vitrificação de óxidos simples, A_mO_n , é governada pela razão dos raios iônicos do cátion (r_c) e do oxigênio (r_o).

$$\frac{r_c}{r_o} \quad (1.1)$$

Para os óxidos formadores de vidros, esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4, onde o cátion está circundado por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica – característica comum a todos os vidros conhecidos naquela época^(2,3,4).

Por exemplo, nos vidros silicatos, a unidade básica da rede de sílica é o tetraedro silício-oxigênio (**Figura 1.3**), no qual cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio maiores, localizados nos vértices do tetraedro. Os átomos de oxigênio se dispõem espacialmente, formando um tetraedro^(1,6).

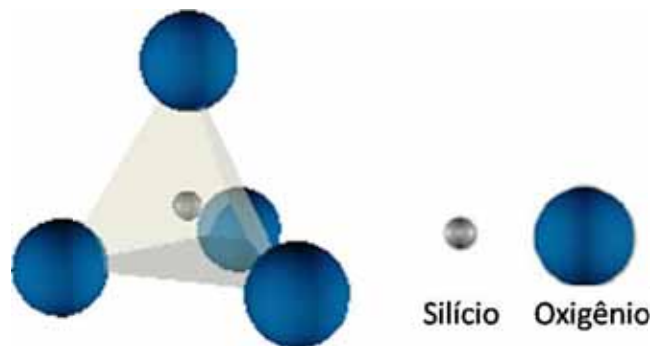


Figura 1.3: Unidade básica da rede de sílica⁽⁶⁾.

As idéias de Goldschmidt foram estendidas por Zachariasen, em uma tentativa de explicar por que certas coordenações favorecem a formação vítrea.

1.3.2 Regras de Zachariasen (1932)

Zachariasen notou que aqueles óxidos que formavam mais prontamente um vidro exibiam a capacidade de formar cadeias, na forma de conjuntos tetraédricos

conectados entre si pelos vértices. Vale salientar que as formas cristalinas também podem apresentar tais cadeias; porém, no vidro, estas perdem a ordem a longo alcance, característica que pode ser observada através dos espectros de difração de raios X.

Sendo assim, Zachariasen estabeleceu que a formação das cadeias seria uma condição fundamental para a existência de um vidro e como consequência disto, ele fez algumas considerações sobre o arranjo ao redor dos átomos da rede, como segue:

Nenhum átomo de oxigênio deveria estar ligado a mais do que dois cátions A da rede (coordenações de mais alta ordem impediriam as variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio, exigidas para a formação de uma rede não cristalina).

O número de oxigênios ao redor de um cátion A, ou seja, o número de coordenação deveria ser baixo: 3 para a coordenação triangular (B_2O_3) ou 4 para a tetraédrica (SiO_2 , P_2O_5).

Os poliedros deveriam estar ligados entre si pelos vértices e nunca por arestas e faces (a fim de distanciar o máximo possível os cátions).

Que pelo menos três dos vértices do poliedro sejam compartilhados com outros poliedros (caráter tridimensional)^(1-3,5-6).

A **figura 1.4** ilustra a diferença entre a estrutura de um cristal e a de um vidro de quartzo.

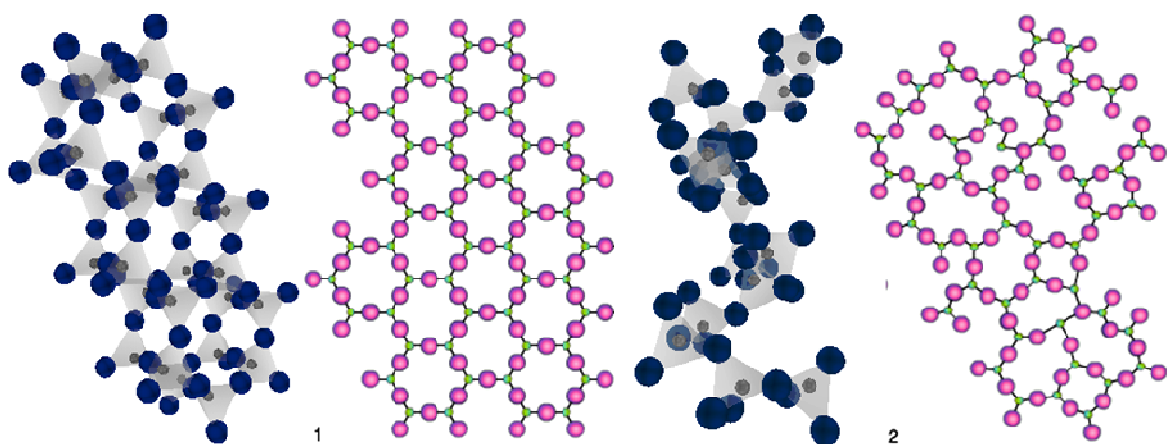


Figura 1.4: Estrutura do cristal de quartzo (1) e estrutura do vidro de quartzo (2)⁽⁶⁾.

1.3.3 Stanworth (1950)

Como quantidades apreciáveis de óxidos podem ser incorporadas aos vidros, Stanworth procurou justificar o papel dos diferentes tipos de cátions em um vidro misto, com base nas suas eletronegatividades, como:

- Formadores de rede – cátions cuja ligação com oxigênio fique em torno de 50% iônica e 50% covalente. São os elementos que podem substituir o Silício (Ge, P, B, As e Sb).

- Modificadores de rede – cátions com eletronegatividades muito baixas e cuja ligação com o oxigênio apresente um caráter fortemente iônico, causando uma descontinuidade na rede (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} entre outros).

- Intermediários – cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que quando misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, contribuindo para sua estabilidade (Pb^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} etc)⁽³⁾.

1.4 Influência da adição de óxidos nas propriedades do vidro

Devido à ampla faixa de composição química dos vidros, estes apresentam uma vasta variação em suas propriedades. A **figura 1.5** ilustra a influência da adição de alguns óxidos nas propriedades dos vidros. Observa-se que se por um lado a adição de Na_2O ou de K_2O aumenta a fluidez, a expansão e a solubilidade, por outro, ela diminui a durabilidade química (estabilidade frente a ácidos, bases e água). A adição de Al_2O_3 aumenta a durabilidade e a viscosidade. Os BaO e PbO aumentam a densidade (cátions pesados) e a expansão térmica, porém reduzem a viscosidade. O CaO favorece a devitrificação^(1,3).

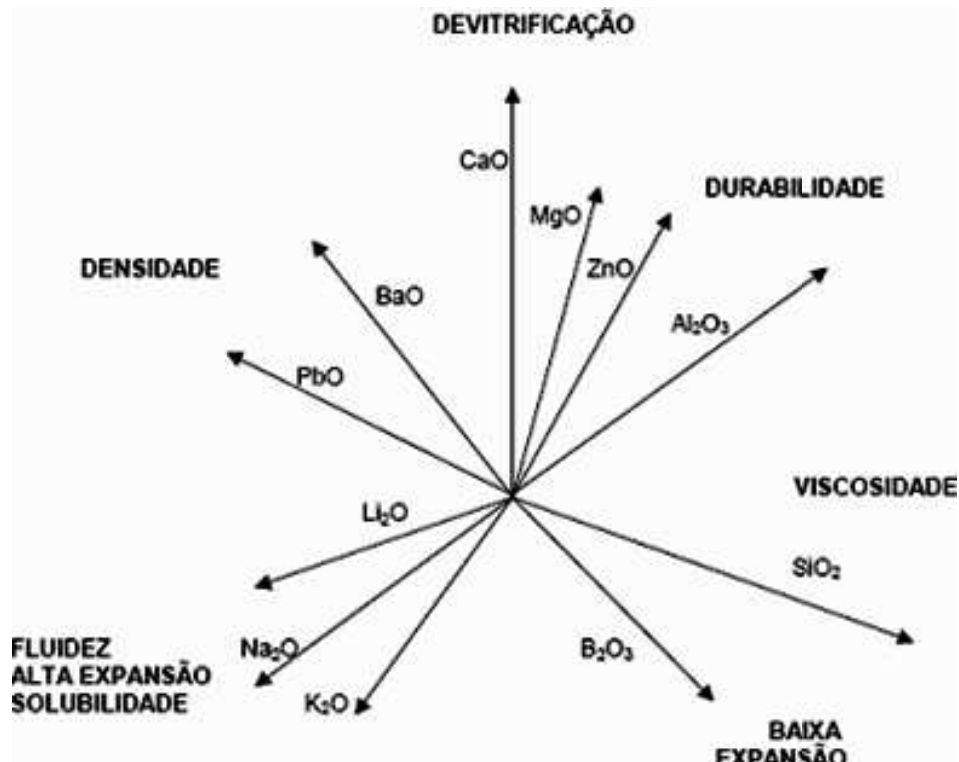


Figura 1.5: Funções relativas dos óxidos no vidro⁽¹⁾.

1.5 Cinética de formação de vidros

Primeiramente, para que se tenha a formação de um vidro a partir do processo de fusão/resfriamento, é de extrema importância levar em conta a taxa de resfriamento a que o fundido foi submetido, pois muitos líquidos que cristalizam completamente com o resfriamento lento, não cristalizam com o resfriamento rápido.

A partir daí passou-se a questionar qual deveria ser a taxa de resfriamento necessária para que um líquido se tornasse um vidro e então, os estudos foram direcionados para os processos de nucleação e crescimento de cristais (processos cinéticos que determinam a taxa total de cristalização). Em seguida verificou-se que para uma taxa de nucleação elevada, a cristalização de um vidro se dava de forma rápida e completa. Portanto, a condição para que houvesse a formação de um vidro, era evitar a nucleação rápida⁽²⁾.

CAPÍTULO 2 – CRISTALIZAÇÃO

A chance de uma massa fundida, ao ser resfriada, formar um vidro, está associada com a disposição deste, sofrer ou não cristalização. A cristalização é o processo segundo o qual, mediante resfriamento, uma fase sólida ordenada é produzida a partir de uma massa fundida que possui uma estrutura molecular aleatória. No entanto, a cristalização está relacionada com os processos de nucleação e crescimento de cristais⁽⁵⁾.

A nucleação (primeiro processo) pode ser definida como a formação de partículas muito pequenas de uma nova fase a partir de outra, em posições específicas e caracterizadas por contornos bem definidos que a separam do meio que a gerou. O segundo processo é o crescimento dessas partículas, ao longo do qual, os núcleos formados aumentam em tamanho. Durante esse processo, uma parte do volume da fase original se transforma numa nova fase. A transformação atinge seu término se for permitido que o crescimento dessas partículas da nova fase prossiga até que a proporção em condições de equilíbrio sejam atingidas⁽⁶⁾.

Portanto, a taxa de cristalização depende da relação entre as taxas dos processos de nucleação e de crescimento dos cristais.

2.1 Nucleação homogênea

A nucleação homogênea ocorre a partir de uma fase homogênea onde a partícula pode ser nucleada em qualquer ponto do sistema, não existindo sítios preferenciais, sem o auxílio de nenhum tipo de estimulante energético externo^(6,8).

Quando um agrupamento atômico arranja-se com ordenação cristalina para formar um embrião (nova fase), no meio do antigo e desordenado material (líquido), deve ser esperado um decréscimo da energia livre associada ao volume, resultante da transformação de uma fase em outra, que contribui para a estabilidade da região. Forma-se também, uma superfície que separa a fase sólida ordenada do material desordenado. Associada a essa superfície está uma energia livre positiva por

unidade de área, que conduz a um aumento da energia livre à medida que essa superfície cresce, atuando como barreira à cristalização⁽⁶⁾ (**Figura 2.1**).

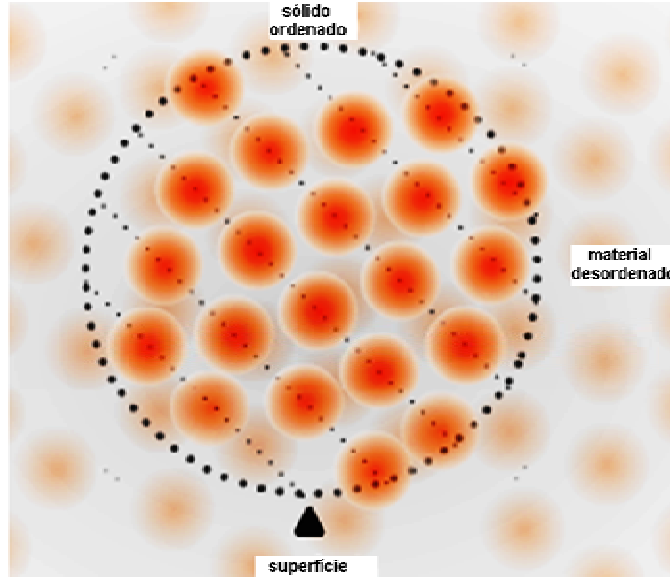


Figura 2.1: Representação esquemática da nucleação de uma partícula sólida numa matriz desordenada⁽⁶⁾.

O embrião só sobrevive se a energia livre total diminuir. Essa condição sugere que a nucleação homogênea possa se dar por meio da formação de embriões esféricos, já que essa forma geométrica é a que apresenta a menor relação superfície/volume, ou seja, a geometria mais indicada energeticamente para a sobrevivência do embrião⁽⁸⁾.

Nessas condições, a variação total de energia livre, ΔF_r , envolvida na formação de uma partícula de raio r é dada por:

$$\Delta F_r = V\Delta F_V + S\sigma_{SL} \quad (2.1)$$

onde, os termos $V\Delta F_V$ e $S\sigma_{SL}$, correspondem à variação de energia livre associada ao volume e à superfície, respectivamente; e σ_{SL} é a energia superficial sólido/líquido.

Como a partícula é esférica e de raio r , tem-se que $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ e $S = 4\pi r^2$. Então:

$$\Delta F_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_V + 4\pi r^2 \sigma_{SL} \quad (2.2)$$

A variação na energia livre por unidade de volume solidificado, ΔF_V , para uma partícula de raio r , é dada por:

$$\Delta F_V = F_S - F_L \quad (2.3)$$

onde:

F_L – energia livre por unidade de volume do líquido;

F_S – energia livre por unidade de volume do sólido.

Lembrando-se da definição de energia livre, tem-se:

$$\Delta F_V = \Delta H_V - T\Delta S_V \quad (2.4)$$

onde:

ΔH_V – calor de fusão por unidade de volume;

ΔS_V – variação em entropia;

T – temperatura absoluta.

No ponto de fusão, ou seja, quando $T = T_f$ (temperatura de fusão); não há variação de energia livre por unidade de volume solidificado ($\Delta F_V = 0$), ou seja, $F_L = F_S$. Logo, tem-se:

$$\Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T_f} \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.5) na equação (2.4), pode-se escrever que:

$$\Delta F_V = \Delta H_V \frac{\Delta T}{T_f} \quad (2.6)$$

onde o super-resfriamento $\Delta T = T_f - T$.

Portanto, a variação total na energia livre, em razão da formação de uma partícula esférica sólida de raio r , pode ser dada por:

$$\Delta F_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H_V \frac{\Delta T}{T_f} + 4\pi r^2 \sigma_{SL} \quad (2.7)$$

Os dois termos da equação (2.7), bem como a variação total da energia livre, ΔF_r , estão ilustrados na **figura 2.2** em função do raio da partícula, r . Como o valor de σ_{SL} é sempre positivo e como com o crescimento do embrião a superfície cresce também, vê-se que o termo $4\pi r^2 \sigma_{SL}$ cresce positivamente com r . Por outro lado, ΔF_V depende de ΔT e é negativo para valores positivos do super-resfriamento. A soma dessas duas componentes de energia conduz a uma curva resultante que passa por um valor máximo, ΔF_c , que pode ser interpretado como a energia de ativação que precisa ser alcançada para a formação de um núcleo estável de raio crítico r_c . As coordenadas deste ponto podem ser obtidas derivando-se a equação (2.7) em relação à r e igualando-se a zero, para determinação do r_c , e em seguida, substituindo-se este resultado na expressão da variação total da energia livre, para determinação da $\Delta F_c^{(8)}$, indicados como:

$$r_c = -\frac{2\sigma_{SL}T_f}{\Delta H_V\Delta T} \quad (2.8)$$

$$\Delta F_c = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3T_f^2}{3(\Delta H_V\Delta T)^2} \quad (2.9)$$

As partículas com $r > r_c$, chamadas de núcleos, diminuirão sua energia livre por meio do seu crescimento através da adesão de átomos. As partículas com $r < r_c$, chamadas de embriões, para diminuir sua energia livre, tenderão a se dissolver porque átomos migrarão para fora da partícula, retornando à matriz. As partículas com $r = r_c$, chamadas de núcleos com tamanho crítico, poderão crescer ou dissolver-se, pois ambos os processos produzirão a diminuição da energia livre^(6,8).

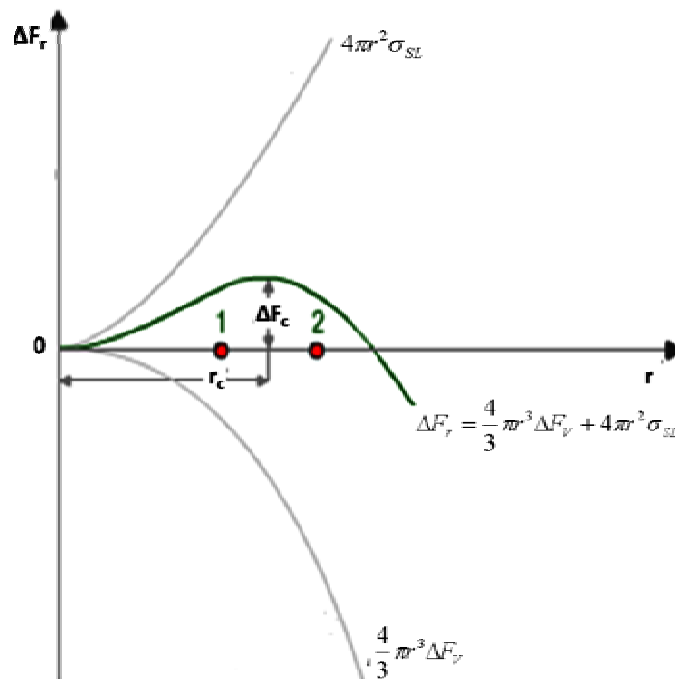


Figura 2.2: Evolução da variação total de energia livre (ΔF) com o raio do embrião⁽⁶⁾.

A **figura 2.3** ilustra a variação de r_c e ΔF_c com a temperatura, com base nas equações (2.8) e (2.9). Próximo ao ponto de fusão, r_c tende a infinito à medida que ΔT aproxima-se de zero, e conseqüentemente não há um decréscimo na energia livre de volume suficiente para compensar o aumento em energia livre por conta da parcela superficial. Por outro lado, com o aumento do super-resfriamento, tanto o raio crítico quanto a energia livre necessária para sua formação diminuem, ocorrendo um maior estímulo à nucleação⁽⁶⁾. A **figura 2.4** ilustra o efeito do super-resfriamento no valor da variação da energia livre crítica e do raio crítico do núcleo.

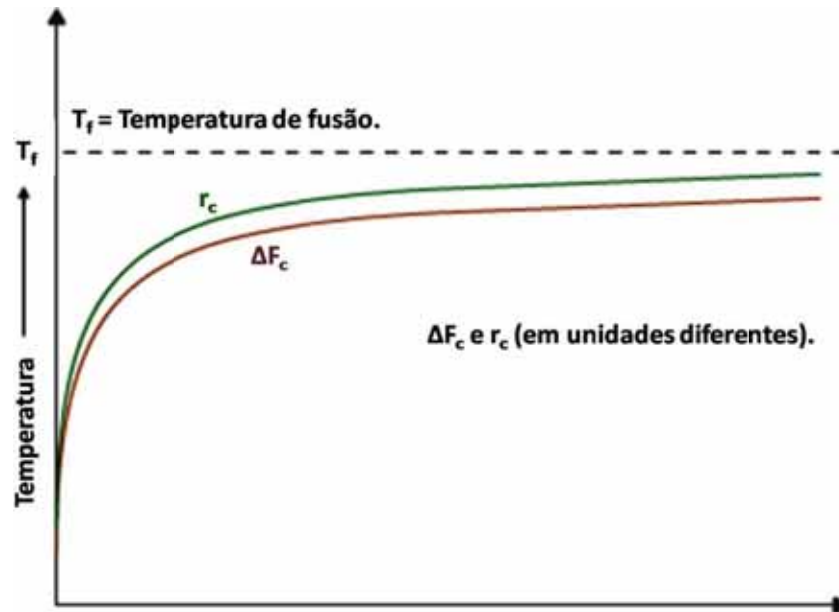


Figura 2.3: Evolução da variação da energia livre crítica e do raio crítico do núcleo com a temperatura⁽⁶⁾.

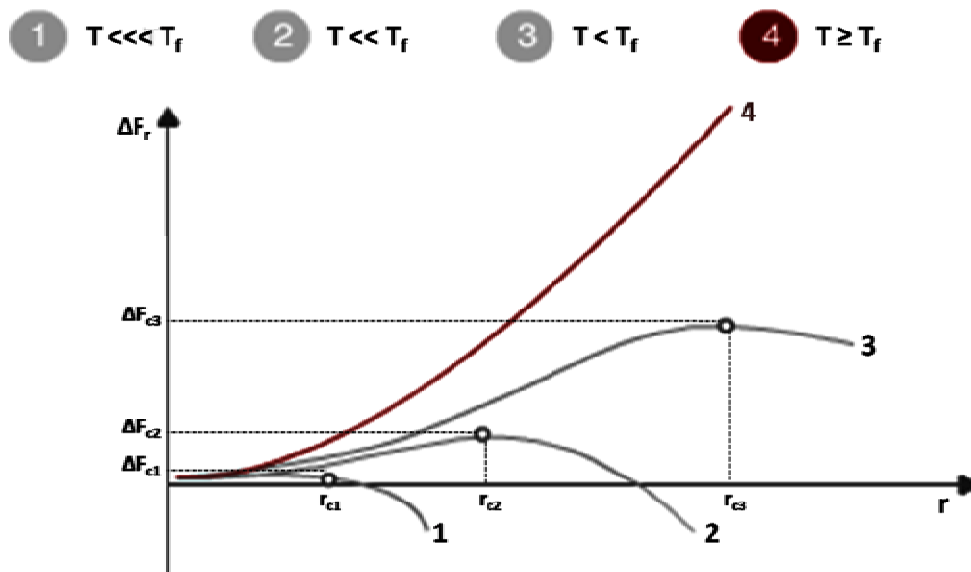


Figura 2.4: Evolução da variação da energia livre crítica e do raio crítico do núcleo com o super-resfriamento⁽⁶⁾.

Taxa de nucleação

A intensidade de formação de núcleos sólidos no meio da fase líquida é traduzida pela taxa de nucleação, I , que pode ser dada por:

$$I = n_c \frac{dn s_c}{dt} \quad (2.10)$$

onde:

n_c – número de núcleos da nova fase com raio crítico;

dns_c/dt – taxa de crescimento dos núcleos com raio crítico.

Em que n_c e dns_c/dt são dados por:

$$n_c = N \exp\left[-\frac{\Delta F_c}{kT}\right] \quad (2.11)$$

$$\frac{dns_c}{dt} = ns_v \exp\left[-\frac{\Delta F_D}{kT}\right] \quad (2.12)$$

onde:

N – número total de átomos do sistema;

ns – número de átomos que atravessam a interface por segundo;

ΔF_D – energia livre de ativação para mover os átomos adjacentes à interface criada;

v – frequência de vibração atômica = kT/h ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s – constante de Planck);

k – constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/átomos.K;

T – temperatura em Kelvin.

Substituindo as equações (2.11) e (2.12) na equação (2.10) tem-se:

$$I = ns_c v \exp\left[-\frac{\Delta F_c}{kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta F_D}{kT}\right] \quad (2.13)$$

onde ns_c é o número de ns quando os embriões possuem o raio crítico.

Fazendo a substituição da equação (2.9) na equação (2.13), obtém-se:

$$I = ns_c v \exp\left[-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3kT(\Delta H_v \Delta T)^2}\right] \exp\left[-\frac{\Delta F_D}{kT}\right] \quad (2.14)$$

Analisando a equação (2.14) observa-se que quando T for um valor próximo da T_f , ΔT tende a zero e a primeira exponencial torna-se nula. Isso implica que na temperatura de fusão a velocidade de nucleação deve ser nula. À medida que a temperatura decresce, ΔF_c cai violentamente e a velocidade de nucleação aumenta, para o processo de nucleação controlado por interface, até alcançar um máximo. A partir desse ponto, a nucleação passa a ser controlada pelo processo de difusão e sua velocidade decresce juntamente com a temperatura⁽⁶⁾. A **figura 2.5** ilustra a variação da velocidade de nucleação com a temperatura.

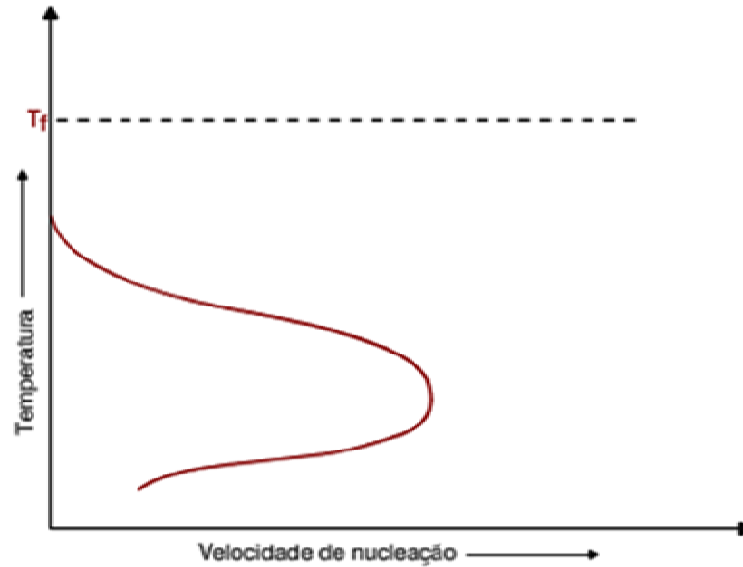


Figura 2.5: Variação da velocidade de nucleação como função da temperatura⁽⁶⁾.

Considerando que o processo de transporte de matéria seja controlado por difusão, tem-se que:

$$D = va_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta F_D}{kT}\right) \quad (2.15)$$

onde:

D – coeficiente de difusão;

a_0 – largura da interface associada ao salto atômico.

O coeficiente de difusão pode estar relacionado com a viscosidade, η , através da equação abaixo:

$$D = \frac{kT}{a_0 \eta} \quad (2.16)$$

Substituindo a equação (2.16) na equação (2.15) obtém-se:

$$\exp\left(-\frac{\Delta F_D}{kT}\right) = \frac{kT}{va_0^3 \eta} \quad (2.17)$$

Daí substitui-se a equação (2.17) na (2.13) e encontra-se que a taxa de nucleação é:

$$I = \frac{ns_c kT}{a_0^3 \eta} \exp\left[-\frac{\Delta F_c}{kT}\right] \quad (2.18)$$

A equação (2.18) confirma que quanto menor T, menor será o coeficiente de difusão e, portanto, menor será a taxa de nucleação.

2.2 Nucleação heterogênea

Na natureza, a quase totalidade dos processos de nucleação ocorre heterogeneamente, ou seja, a nucleação tem início exatamente sobre as partículas estranhas ao sistema, consideradas como agentes catalisadores (substratos), que atuam como facilitadores energéticos do processo de nucleação. Esses substratos podem ser superfícies, contornos de grão, partículas de impurezas etc^(6,8).

A condição essencial para que haja a nucleação heterogênea é que a superfície que será a catalisadora do processo de nucleação deve ser “molhada” pela nova fase nucleada. Considerando-se, então, que o núcleo surge na forma de uma calota esférica sobre um substrato plano, como na **figura 2.6**, a estabilidade do núcleo exige o equilíbrio mecânico das tensões superficiais no ponto de junção entre as superfícies em contato^(6,8), ou seja:

$$\sigma_{LT} = \sigma_{ST} + \sigma_{SL} \cos \theta \quad (2.19)$$

onde:

σ_{LT} – energia superficial líquido/substrato;

σ_{ST} – energia superficial sólido/substrato;

σ_{SL} – energia superficial sólido/líquido;

θ – ângulo de molhamento que traduz a afinidade físico/química entre o embrião e o substrato.

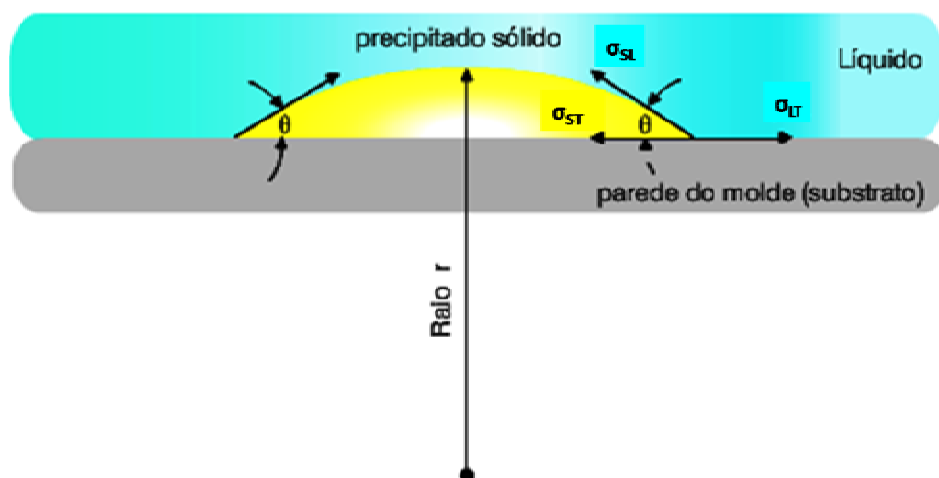


Figura 2.6: Surgimento de um núcleo esférico sobre um substrato plano⁽⁶⁾.

A variação total da energia livre, ΔF_r , pode ser determinada por:

$$\Delta F_r = S_{SL}\sigma_{SL} + S_{ST}(\sigma_{ST} - \sigma_{LT}) + V\Delta F_V \quad (2.20)$$

onde:

$$S_{SL} - \text{superfície sólido/líquido} = 2\pi r^2(1 - \cos \theta);$$

$$S_{ST} - \text{superfície sólido/substrato} = \pi r^2(1 - \cos^2 \theta);$$

$$V - \text{volume da calota esférica} = \frac{1}{3}\pi r^3(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta);$$

$$\Delta F_V - \text{variação da energia livre por unidade de volume solidificado} = \Delta H_V \frac{\Delta T}{T_f}.$$

Inserindo as relações acima na equação (2.20), derivando-a em relação ao raio e igualando-a a zero, determina-se o valor do raio crítico, r_c , idêntico para o caso de nucleação homogênea, ou seja:

$$r_c = -\frac{2\sigma_{SL}T_f}{\Delta H_V \Delta T}$$

e substituindo-se este valor na equação (2.20), determina-se o valor da ΔF_c para a nucleação heterogênea, dada por:

$$\Delta F_c = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3(\Delta H_V \Delta T)^2} \left[\frac{1}{4}(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta) \right] \quad (2.21)$$

A equação (2.21) difere da equação (2.9), obtida para a nucleação homogênea, pelo fator $f(\theta) = 1/4(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)$, conforme ilustra a **figura 2.7**, onde:

$$\Delta F_{c(heterogênea)} = \Delta F_{c(homogênea)} f(\theta) \quad (2.22)$$

O fator $f(\theta)$ mostra que a barreira energética para a nucleação heterogênea decresce com o decréscimo de θ (maior molhabilidade) e que se aproxima de zero à medida que θ se aproxima de zero.

Para $\theta = 0^\circ$, teoricamente não existe barreira energética a ser superada para a nucleação sobre um substrato. Assim, mesmo que o número de sítios possíveis para a nucleação heterogênea seja pequeno, as partículas se formarão preferencialmente nas superfícies ao invés de nuclearem-se no interior do líquido. Para $\theta = 90^\circ$, o fator $f(\theta) = 0,5$, isto significa que mesmo para um líquido que molha parcialmente o substrato, a energia necessária para nucleação heterogênea é metade do valor da energia necessária para a nucleação homogênea. Para $\theta = 180^\circ$, a variação crítica de energia livre é a mesma que para a nucleação homogênea.

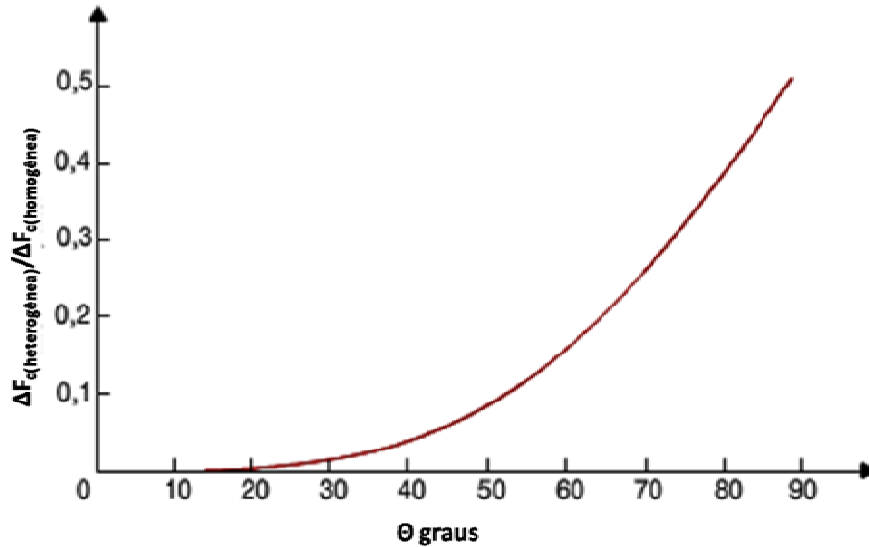


Figura 2.7: Fator de conversão da barreira energética $f(\theta)$ em função do ângulo θ ⁽⁶⁾.

Conclui-se, então, que a presença de uma superfície estranha causa a redução da barreira energética para a nucleação.

Taxa de nucleação

A taxa de nucleação pode ser determinada por uma expressão análoga à apresentada para o caso da nucleação homogênea, equação (2.14), e que, para o caso da nucleação heterogênea, é dada por:

$$I = n s_c v \exp \left[- \frac{16 \pi \sigma_{SL}^3 T_f^2}{3 k T (\Delta H_v \Delta T)^2} f(\theta) \right] \exp \left[- \frac{\Delta F_D}{k T} \right] \quad (2.23)$$

A diferença mais significativa entre a equação (2.23) e sua equivalente para a nucleação homogênea está no fator $f(\theta)$, que atua como um redutor na energia livre em função do ângulo de contato⁽⁸⁾.

2.3 Crescimento dos cristais

Após a consolidação do núcleo cristalino no interior de um líquido, segue-se uma fase de crescimento que ocorrerá pela adição de unidades estruturais (átomos) ao núcleo (**Figura 2.8**).

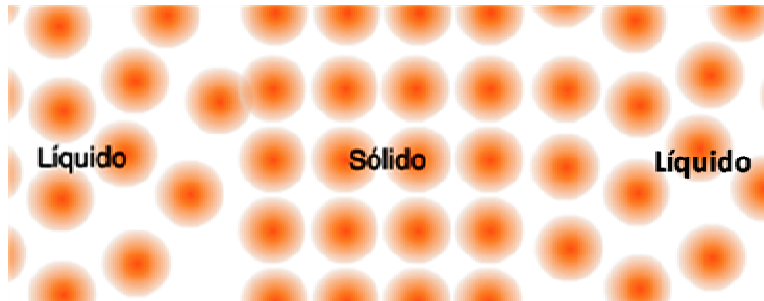


Figura 2.8: Esquema da interface líquido/cristal para o processo de crescimento⁽⁶⁾.

Para atravessar a interface líquido/cristal de largura a_0 , o átomo necessita vencer uma barreira energética igual a ΔF_a e quando agregado à nova fase, apresentar uma energia livre menor que aquela que possuía no líquido, ou seja, precisa superar a barreira $|\Delta F| = F_L - F_C$. Esta diferença é a força motriz do processo e corresponde à diferença na energia livre de um átomo quando presente na nova fase e no líquido⁽⁶⁾.

Para um crescimento do tipo normal, onde a probabilidade de um átomo ser adicionado ou removido de um determinado sítio é a mesma para todos os outros na interface, as freqüências de salto do líquido para o cristal, ν_{LC} , e vice-versa, ν_{CL} , são dadas por⁽²⁾:

$$\nu_{LC} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{RT}\right) \quad (2.24)$$

$$\nu_{CL} = \nu \exp\left(-\frac{|\Delta F| + \Delta F_a}{RT}\right) \quad (2.25)$$

A velocidade de crescimento é, então, dada por:

$$U = a_0 (\nu_{LC} - \nu_{CL}) \quad (2.26)$$

Substituindo as equações (2.24) e (2.25) na equação (2.26) tem-se:

$$U = a_0 \nu \left[\exp\left(-\frac{\Delta F_a}{RT}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta F|}{RT}\right) \right] \quad (2.27)$$

onde:

U – velocidade líquida de crescimento (saldo das velocidades de transferência de átomos matriz $\rightleftharpoons$ nova fase cristalina);

a_0 – largura média da interface;

ν – frequência de vibrações atômicas;

R – constante universal dos gases = 8,31 J/mol.K;

ΔF_a – barreira energética;

$|\Delta F|$ – decréscimo na energia livre por mol devido à cristalização.

Para pequenos super-resfriamentos ($T \leq T_f$), a equação (2.27) aproxima-se de:

$$U = a_0 \nu \left(\frac{|\Delta F|}{RT} \right) \left[\exp \left(- \frac{\Delta F_a}{RT} \right) \right] \quad (2.28)$$

Para grandes super-resfriamentos ($T \ll T_f$, $|\Delta F| \gg RT$) e a equação (2.27) pode ser reescrita como:

$$U = a_0 \nu \left[\exp \left(- \frac{\Delta F_a}{RT} \right) \right] \quad (2.29)$$

A equação (2.29) evidencia o fato de que à medida que T diminui, a velocidade de crescimento aproxima-se de zero. Como ela também é nula na temperatura de fusão, a velocidade de crescimento deve ser máxima numa temperatura intermediária.

A **figura 2.9** ilustra que em temperaturas próximas à temperatura de fusão, poucos núcleos são formados, mas seu crescimento é rápido. Em temperaturas mais baixas, a velocidade de nucleação é relativamente grande, mas a velocidade de crescimento é muito pequena⁽⁶⁾.

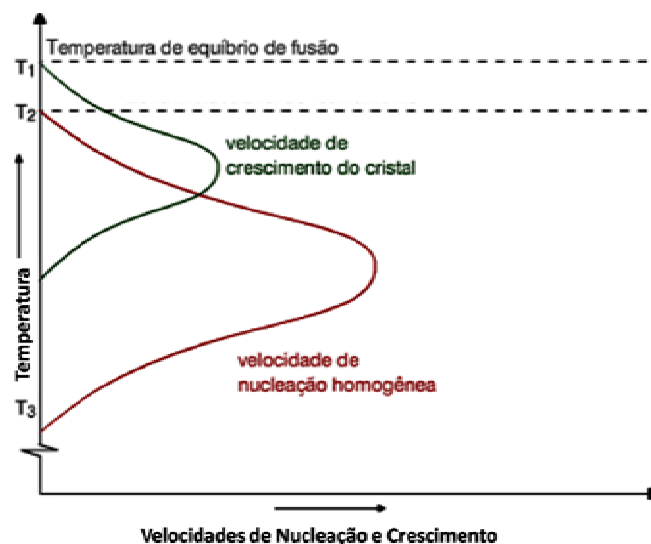


Figura 2.9: Velocidades de nucleação e crescimento como função da temperatura⁽⁶⁾.

A equação (2.27) pode ser expressa por:

$$U = \frac{D}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta F|}{RT}\right) \right] \quad (2.30)$$

onde D é o coeficiente de difusão efetivo das unidades estruturais.

Desta forma o mecanismo de crescimento normal é tratado como um modelo onde os átomos podem ser adicionados ou retirados da interface líquido/cristal, considerando os processos moleculares individuais como simples processos de ativação por saltos⁽²⁾.

CAPÍTULO 3 – CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

O estudo da cristalização de vidros visa o controle da formação de novas fases cristalinas com composições e morfologias específicas. Esse estudo pode ser feito através de métodos cinéticos desenvolvidos para reações no estado sólido baseados na descrição teórica proposta por Avrami, utilizando dados provenientes das curvas de análise térmica (DTA/DSC). Avrami definiu uma relação válida estritamente para transformações isotérmicas. No entanto, os estudos cinéticos feitos por análise térmica são estudos não-isotérmicos, daí a necessidade de suposições e modificações para análise dos dados.

3.1 Base teórica

3.1.1 Tratamento isotérmico

A cinética de cristalização é interpretada a partir do modelo de crescimento de núcleos e cristalização formulado por Johnson-Mehl-Avrami (JMA)^(9 a 15). Este modelo descreve a dependência temporal da fração cristalizada, x , da seguinte maneira:

$$x = 1 - \exp\left(-(kt)^n\right) \quad (3.1)$$

onde:

t – tempo efetivo;

n – coeficiente de Avrami (descreve o mecanismo de cristalização e fornece informação qualitativa sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento dos cristais);

k – constante cinética dependente da temperatura, expressa pela equação do tipo Arrhenius:

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.2)$$

onde:

ν – fator de frequência;

E_a – energia de ativação (barreira energética a ser vencida para que a transformação ocorra);

R – constante de gás ideal = 8,31 J/mol.K;

T – temperatura isotérmica absoluta.

Aplicando duas vezes o logaritmo neperiano na equação (3.1) e rearranjando-a, a equação assume a forma da equação de uma reta ($y = a + bx$), dada por:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (3.3)$$

Logo, a uma dada temperatura, os valores de n e k podem ser obtidos por meio do gráfico do $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln t$, como coeficientes angular e linear, respectivamente.

A energia de ativação, E_a , e o fator de frequência, ν , podem ser obtidos pela forma logarítmica da equação (3.2), por meio do gráfico do $\ln k$ vs. $1/T$, como coeficientes angular e linear, respectivamente.

$$\ln k = \ln \nu - \frac{E_a}{RT} \quad (3.4)$$

A taxa de cristalização pode ser obtida pela diferenciação da equação (3.1) com relação ao tempo, como:

$$\frac{dx}{dt} = nk(1-x)[-\ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.5)$$

A equação (3.5) é chamada de equação de JMA e é freqüentemente usada para a descrição formal dos dados da análise térmica de cristalização. Deve-se, porém, enfatizar que essa equação é válida somente para processos de cristalização isotérmicos.

3.1.2 Tratamento não isotérmico

No tratamento não isotérmico, a temperatura muda linearmente com o tempo em uma velocidade de varredura, $\beta = dT/dt$, de forma que⁽⁹⁾:

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.6)$$

onde:

T_0 – temperatura inicial;

T – temperatura após o tempo t.

Como a temperatura muda constantemente com o tempo, k já não é mais uma constante, mas varia com tempo, e a equação (3.1) torna-se:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t k(t) dt \right)^n \right] \quad (3.7)$$

Considerando que a velocidade de cristalização é máxima no pico da curva de análise térmica, então, $T = T_p$ e:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = 0 \quad (3.8)$$

A relação mais comum, usada para derivar a energia de ativação dos dados de análise térmica, obtidos pela varredura não isotérmica a diferentes taxas de aquecimento, foi desenvolvida por Kissinger⁽¹³⁾:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\beta} \right) = \frac{E_a}{RT_p} + \ln \left(\frac{E_a}{R} \right) - \ln v \quad (3.9)$$

onde:

T_p – temperatura no máximo do pico de cristalização;

v – fator de frequência.

De acordo com esta relação, o gráfico do $\ln(T_p^2/\beta)$ vs. $1/T_p$ terá como inclinação E_a/R .

Matusita e outros propuseram a modificação da equação de Kissinger para⁽¹⁶⁾:

$$\ln(-\ln(1-x)) = -n \ln \beta - 1.052 \frac{mE_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (3.10)$$

onde m é um fator numérico que depende da dimensão do crescimento do cristal relacionado com o coeficiente de Avrami.

Esta relação permite obter o índice de Avrami através do coeficiente angular do gráfico do $\ln(-\ln(1-x))$ vs. $\ln \beta$.

3.1.3 Cálculo da fração cristalizada

A fração cristalizada, x, para um dado instante, t (condições isotérmicas), é dada por^(14,15):

$$x = \frac{A_t}{A} \quad (3.11)$$

e para uma dada temperatura, T (condições não isotérmicas), é dada por:

$$x = \frac{A_T}{A} \quad (3.12)$$

onde:

A_t – área da curva de cristalização até o instante t ;

A_T – área da curva de cristalização até a temperatura T ;

A – área total do pico de cristalização.

3.2 Análise térmica

Análise térmica é um grupo de técnicas nas quais propriedades químicas e físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura. Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontram-se a Análise Térmica Diferencial (DTA do inglês Differential Thermal Analysis), na qual se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência, e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC do inglês Differential Scanning Calorimetry), na qual se acompanha a variação de energia entre a amostra e a referência. As duas técnicas são de particular importância nos estudos de transformações de fases no estado sólido, especialmente na investigação dos parâmetros cinéticos de cristalização dos vidros⁽¹⁷⁾.

3.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise térmica diferencial consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre uma substância a ser analisada (amostra) e outra substância termicamente inativa na faixa de temperatura de interesse (referência), quando ambas as amostras são submetidas ao mesmo tempo ao aquecimento ou resfriamento.

A diferença de temperatura, ΔT , é dada por:

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (3.13)$$

onde:

T_a – temperatura da amostra;

T_r – temperatura de referência.

Ao longo do programa de variação de temperatura, a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra uma mudança física ou química na amostra. Se a variação de temperatura for exotérmica ($\Delta T > 0$), a amostra irá liberar calor e $T_a > T_r$ por um curto intervalo de tempo (**Figura 3.1(a)**). Se a variação for endotérmica ($\Delta T < 0$), ocorrerá o inverso (**Figura 3.1(b)**). Caso não ocorra um fenômeno físico ou químico ($\Delta T = 0$), observa-se uma reta paralela ao eixo da temperatura, $T^{(17,18)}$.

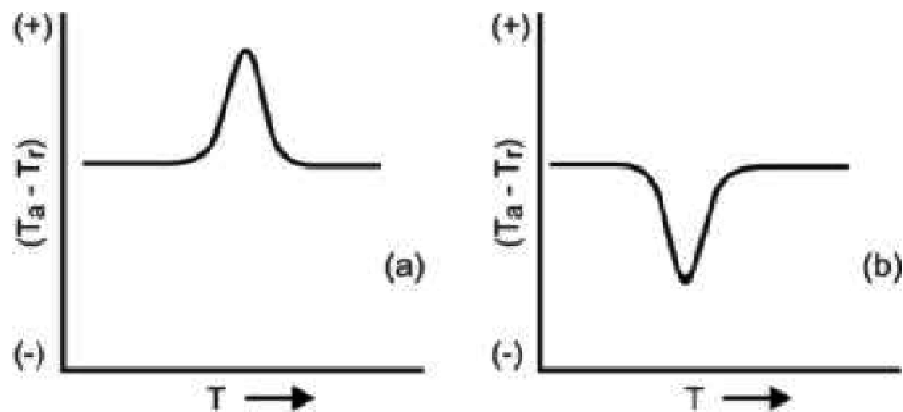


Figura 3.1: Curva esquemática de aquecimento para um sistema térmico diferencial (a) processo exotérmico e (b) processo endotérmico⁽¹⁷⁾.

Quanto às condições de medidas do equipamento, ele atinge a temperatura máxima de 1500 °C, mas tipicamente 1300 °C.

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria exploratória diferencial é muito usada para medir a diferença de energia fornecida à amostra e à referência, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre as mudanças físicas e químicas que envolvem processos de absorção de calor (fusão) ou liberação de calor (cristalização), ou mudança na capacidade calorífica que está associada à transição vítrea⁽¹⁸⁾ (**Figura 3.2**).

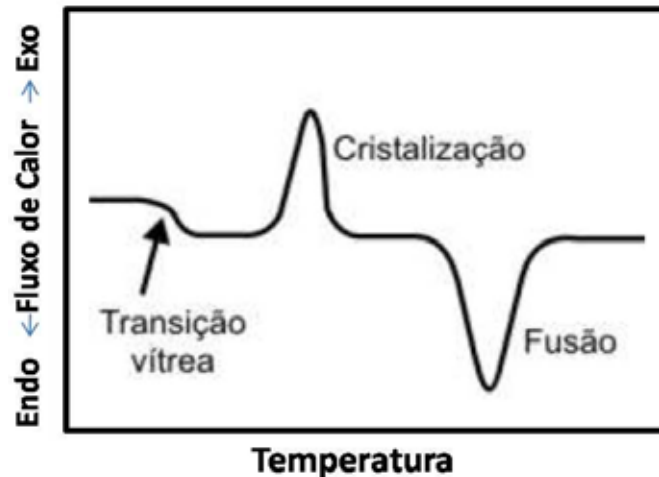


Figura 3.2: Apresentação de uma curva esquemática de DSC⁽¹⁷⁾.

Como o DSC permite determinações quantitativas, a área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo.

Quanto às condições de medidas do equipamento, existem modelos que trabalham até a temperatura de 600 °C, mas tipicamente 500 °C; enquanto outros modelos trabalham até a temperatura de 1500 °C.

3.3 Temperaturas e regiões de temperaturas características dos vidros

A **figura 3.3** ilustra as regiões de temperaturas características dos vidros. Primeiramente, observa-se a região mais estável, ou seja, região onde o vidro se encontra no estado sólido ($T < T_g$). Em seguida, observa-se a região de tratamento térmico, que se inicia na T_g e termina entre a temperatura de amolecimento, T_{amol} , e a temperatura do início do pico de cristalização, T_x , onde podem ocorrer os processos de nucleação ou nucleação e crescimento simultâneos. A região adequada para o tratamento térmico se dá entre a T_g e a T_{amol} . A partir da T_{amol} tem-se a região na qual o vidro amolece e se deforma. Entre T_x e T_f observa-se a região de cristalização ou devitrificação. A temperatura do pico de cristalização é dada por $T_c^{(5)}$.

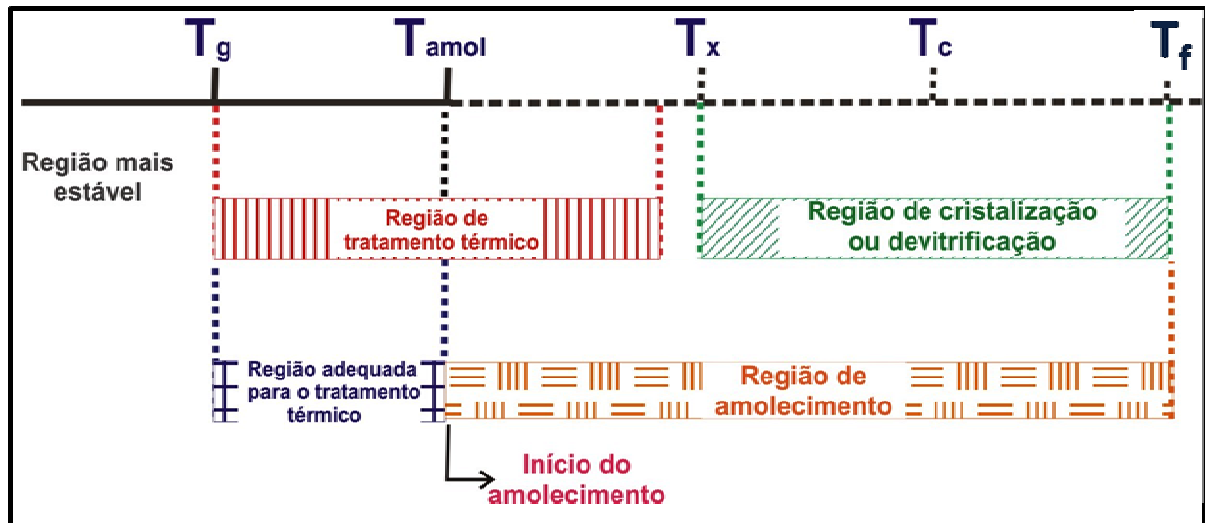


Figura 3.3: Esquema das regiões de temperaturas características dos vidros⁽⁵⁾.

3.4 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos.

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda – da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos dos sólidos. Ao atingirem um material, os raios X, podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arrançados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o

comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg (**Figura 3.4**), ou seja:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.14)$$

onde:

λ - comprimento de onda da radiação incidente;

n – um número inteiro (ordem de difração);

d – distância interplanar para o conjunto hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina;

θ – ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

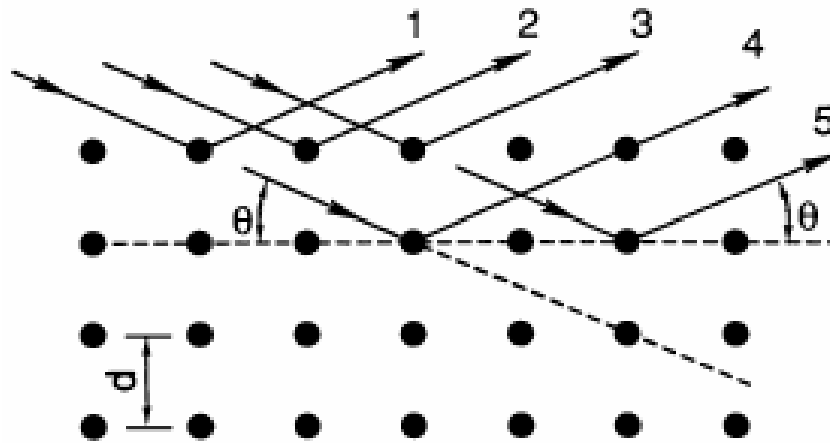


Figura 3.4: Difração de raios X e a equação de Bragg⁽¹⁹⁾.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos⁽¹⁹⁾.

3.5 Resolução de picos sobrepostos e determinação dos parâmetros cinéticos por análise da curva de DTA/DSC proposta por Kurajica

Um grande número de aproximações foi formulado para análise dos dados experimentais de DTA/DSC, baseadas na teoria cinética de transformação de JMA. Foram gerados parâmetros fixos dos experimentos de DTA/DSC que descrevem a

cinética de transformação, que quando combinados com outras técnicas, tais como a microscopia e a difração de raios X, provêem uma perspicácia na análise do tipo de mecanismo de transformação. Como alguns vidros exibem vários estágios de cristalização, no caso da nucleação e o crescimento ocorrerem simultaneamente, os efeitos térmicos da cristalização se sobrepõem. Se essa sobreposição for pequena, ela pode ser ignorada, mas se o seu grau de sobreposição for alto, torna-se necessário fazer a resolução dos picos.

Para resolver esse problema, é fundamental saber a forma da curva de DTA correspondente a um único processo de cristalização, como a função teórica associada a um simples pico de cristalização. Baseada na função teórica assumida, será possível resolver os picos para discernir os processos básicos a partir dos quais os dados são originários da sobreposição de DTA/DSC.

3.5.1 Base teórica

A partir da equação (3.1), proposta por JMA, considera-se que:

$$K = k^n \quad (3.15)$$

onde:

κ – constante cinética que reflete as taxas de ambos os processos (nucleação e crescimento);

n – coeficiente de Avrami (dependente do mecanismo de reação, da dimensão do crescimento e da taxa de nucleação (**Apêndice I**)), que é dado por:

$$n = \frac{p}{s} + q = m + q \quad (3.16)$$

onde:

p – número de dimensões de crescimento dos cristais ($p = 1, 2, 3$);

s – constante que define o limite do mecanismo da taxa de crescimento ($s = 1$ controlado por interface e $s = 2$ controlado por difusão);

q – para $q = 0$ (taxa de nucleação nula), para $0 < q < 1$ (taxa de nucleação decrescente), para $q = 1$ (taxa de nucleação constante) e para $q > 1$ (taxa de nucleação crescente).

Dentre as propostas não isotérmicas apresentadas, a equação (3.10) de Matusita, é tida como uma função básica de representação para a transformação, dada por:

$$g(T) = -\ln(1-x) = \frac{K}{\beta^n} \exp\left(-\frac{1.052nE_a}{RT}\right) \quad (3.17)$$

onde:

x – grau de cristalização;

β – taxa de aquecimento linear;

E_a – energia de ativação total efetiva para a cristalização, dada por:

$$E_a = \frac{(mE_G + qE_N)}{n} \quad (3.18)$$

onde:

E_G – energia de ativação de crescimento;

E_N – energia de ativação de nucleação.

A equação (3.17) pode ser reescrita como:

$$g(T) = \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) = \exp\left(a\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right)\right) \quad (3.19)$$

onde:

$$a = -\frac{1.052nE_a}{R} \quad (3.20)$$

$$b = \ln\frac{K}{\beta^n} \quad (3.21)$$

$$\frac{1}{T_p} = -\frac{b}{a} \quad (3.22)$$

A função diferencial apropriada, $f(T)$, neste caso é:

$$f(T) = -ag(T)\frac{\exp(-g(T))}{T^2} \quad (3.23)$$

Uma vez que a função matemática que representa a forma do pico experimental é encontrada, a solução da sobreposição de picos se torna muito mais fácil. Os resultados experimentais, no intervalo de temperatura onde a sobreposição ocorre, é a soma daqueles oferecidos pelos processos de sobreposição. A relação entre os dados de DSC obtidos experimentalmente, denotados $F(T)$, e os valores correspondentes a um simples processo é dada por:

$$F(T) = \sum_{i=1}^N w_i f_i(T) \quad (3.24)$$

onde:

N – número de picos sobrepostos;

w – depende do número de picos inicializados e pode ser negativo para um pico endotérmico.

O primeiro problema é identificar o valor de N e as espécies de sobreposição de picos. Para o caso em que o crescimento segue após a nucleação, a curva de DTA/DSC é assimétrica, com o máximo correspondendo à taxa de cristalização máxima e o valor da fração cristalizada igual a 0,63. Algum desvio a partir desta forma sugere nucleação decrescente ou mais de um processo de crescimento ou crescimento do cristal controlado por difusão.

A forma da curva pode ser a primeira indicação de sobreposição. Outras informações podem ser obtidas pela interrupção do experimento de DTA/DSC em diversas temperaturas ou pelo envio das amostras para análise de difração de raios X. Assim, a ordem de cristalização é estabelecida.

Se há somente uma fase cristalina, é útil observar a mudança nos parâmetros de rede para indicar a transformação de fase. Muitas vezes, o gráfico do $\ln(-\ln(1-x))$ vs. $1/T$ é usado para calcular o valor de nE_a . No caso de um pico individual, este gráfico apresenta-se linear e no caso de picos sobrepostos, uma parada na linearidade ou um “s” na curva é visto. Esta parada na inclinação pode-se originar da nucleação com saturação de sítios no estágio final da cristalização ou da restrição do crescimento do cristal pelo pequeno tamanho das partículas, mas muitas vezes ela provém da sobreposição⁽²⁰⁾.

CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Síntese dos vidros

4.1.1 Processo para obtenção do vidro

Após estabelecida a composição do vidro, é feita a pesagem dos compostos segundo a estequiometria e então esses são misturados e homogeneizados.

Para obtenção do vidro os compostos são colocados dentro de um cadinho de platina para fusão. Posteriormente, o cadinho juntamente com os compostos é levado ao forno e aquecido a partir da temperatura ambiente até 600 °C, à taxa de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, para o desprendimento da água e de gases. Em seguida, usando a mesma taxa de aquecimento (10 °C/min) a temperatura é elevada até 1300 °C, permanecendo nela por mais 1 hora, para a fusão completa dos compostos.

4.1.2 Processo de esfriamento e moldagem

Após o processo de fusão, o líquido é agitado de forma circular para esfriar atingindo um estado de maior viscosidade. Só então, este líquido é despejado sobre um molde de aço previamente aquecido a uma temperatura de aproximadamente 200 °C, para evitar que o vidro apresente tensões devido ao resfriamento durante sua moldagem.

Após a moldagem, ele é levado imediatamente a outro forno numa temperatura próxima à temperatura de transição vítrea (T_g), para o recozimento. Para isso, é usado o forno elétrico de resistência, previamente aquecido à temperatura de tratamento térmico, com uma placa de cerâmica no seu interior.

Os processos citados acima devem ser realizados de forma rápida, pois, na demora, o vidro já moldado pode sofrer choque térmico, motivo pelo qual venha apresentar trincas ou quebraduras em função das tensões internas criadas no processo de esfriamento.

4.2 Sistemas vítreos

4.2.1 TNLV: $80\text{TeO}_2 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - 8\text{Li}_2\text{O} - 2\text{V}_2\text{O}_5$

Existem muitos trabalhos sobre os vidros de Telúrio. O óxido de Telúrio quando fundido com outros compostos óxidos atua como grande formador da rede vítrea, tendo grande estabilidade em determinadas composições.

A adição de óxidos de elementos de metais de transição - TiO_2 , Nb_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 - forma vidros binários estáveis. Outro conjunto de vidros binários são os óxidos dos elementos alcalinos - Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O - amplamente estudados.

Este estudo compreende vidros de TeO_2 com Nb_2O_3 , Li_2O e V_2O_5 .

Os óxidos de metais de transição, principalmente o TiO_2 e o Nb_2O_3 , aumentam a viscosidade, o valor da temperatura de transição vítrea e melhoram a qualidade mecânica dos vidros de Telúrio. Estes ainda podem ajudar a manter os altos índices de refração que os vidros de telúrio apresentam. Por outro lado, a adição de óxidos de elementos alcalinos atua no sentido contrário⁽²¹⁾.

Vidros teluretos de composição $80\text{TeO}_2 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - 8\text{Li}_2\text{O} - 2\text{V}_2\text{O}_5$ em mol%, foram preparados seguindo os processos de obtenção do vidro, de esfriamento e moldagem, já descritos. Foram adicionados Li_2O e Nb_2O_3 e como dopante o V_2O_5 (em pequenas quantidades), pois este óxido é de ponto de fusão baixo e ao mesmo tempo tende a incorporar na rede do vidro grande quantidade de elétrons livres que faz diminuir a transparência dos vidros de telúrio.

As amostras foram trituradas em um almofariz de ágata para obtenção de pós, os quais foram usados nas técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difractometria de Raios X (DRX).

4.2.2 PNCL20 e PNCL60: $50\text{P}_2\text{O}_5 - 36\text{Na}_2\text{O} - 10\text{CdO} - 4\text{La}_2\text{O}_3$ (20 e 60 mg de CeO_2)

A estrutura do P_2O_5 foi estudada inicialmente por medidas de espectroscopia Raman, feitas por Bobovich em 1961⁽²²⁾ e confirmadas por Galeener em 1979⁽²³⁾. A presença de pontes de P - O - P e da ligação P = O, indicando a possibilidade de interconexão dos tetraedros PO_4 , através de três de seus vértices, evidenciou a existência de redes tridimensionais.

A introdução de cátions alcalinos provoca despolimerização das cadeias do vidro e diminuição da ordem da ligação P = O, cuja banda sofre um deslocamento da ordem de 225 cm^{-1} . A estrutura de um vidro fosfato multicomponente pode conter desde metafosfatos tridimensionais até unidades lineares de cadeias curtas, dependendo da quantidade e natureza dos componentes modificadores, M_2O e MO ⁽²⁴⁾. De acordo com a razão molar $R = \text{M}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5$, as cadeias podem ser divididas em polifosfato ($1 < R < 3$), metafosfato ($R = 1$) e ultrafosfato ($0 < R < 1$)⁽²⁵⁾. As composições binárias mais estudadas contêm cátions alcalinos e alcalinos terrosos, tais como Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Vidros fosfatos ternários, contendo formadores adicionais, podem exibir redes mistas, apresentando grande melhoria na durabilidade química. São dotados, ainda, de importantes propriedades eletrônicas, ópticas e térmicas. Os vidros fosfatos apresentam valores elevados de expansão térmica e baixas temperaturas de fusão, quando comparados com os vidros silicatos e boratos. Os sistemas ternários mais comuns são os dos tipos $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{Mx}$ (M = metal alcalino, ferro ou cobre e x = haleto), que apresentam condutividade iônica, e $\text{K}_2\text{O} - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$, caracterizados por grande durabilidade química e altos coeficientes de expansão térmica⁽²⁶⁾.

O óxido de Cádmio age na rede cristalina como intermediário, podendo agir como modificador ou formador vítreo. No caso desta matriz ele atua como modificador, devido a pouca quantidade molar introduzida.

O La_2O_3 aumenta a resistência do vidro. É um composto de terras raras que atua, principalmente, na melhoria da qualidade dos vidros e devido a isso é usado na produção de vidros ópticos especiais como o vidro absorvente de radiação infravermelha. Assim como o óxido de Cádmio, o óxido de Lantânio também age na rede cristalina como modificador⁽²⁷⁾.

Os vidros fosfatos são de pequena importância comercial, pois reagem fácil com a atmosfera do meio ambiente. Entretanto, hoje em dia os estudos e a nossa experiência indicam que podemos ajustar a sua composição para termos vidros não higroscópicos e mais resistentes. As soluções destes vidros são importantes devido à habilidade complexa das longas ligações do fósforo.

Vidros fosfatos de composição $50\text{P}_2\text{O}_5 - 36\text{Na}_2\text{O} - 10\text{CdO} - 4\text{La}_2\text{O}_3$ em mol%, foram dopados com diferentes concentrações de CeO_2 : (a) 20 mg e (b) 60 mg. Em seguida os vidros foram preparados seguindo os processos de obtenção do vidro, de esfriamento e moldagem, já descritos. Os vidros desta família foram sintetizados e estudados na Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais do aluno Vabson Guimarães Borges⁽²⁸⁾.

As duas amostras foram trituradas em um almofariz de ágata para obtenção de pós com partículas menores que 38 μm , os quais foram analisados utilizando as técnicas de DSC e DRX.

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Esta técnica foi usada na identificação das fases cristalinas formadas nos materiais (vitro-cerâmicos).

4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica foi usada na determinação dos picos de cristalização dos sistemas vítreos que, por meio do uso do modelo não isotérmico de resolução de sobreposição de picos proposto por Kurajica, forneceram os parâmetros cinéticos de cristalização.

4.4 Procedimento usado na determinação dos parâmetros cinéticos utilizando o modelo de resolução para picos sobrepostos para cinética não isotérmica proposto por Kurajica⁽²⁰⁾

Um programa baseado no modelo de resolução para picos sobrepostos para cinética não isotérmica proposto por Kurajica foi montado utilizando o programa Origin 7.0 com base na resolução de três picos sobrepostos, a partir das equações (3.19) e (3.23) abaixo:

$$g(T) = \exp\left(a\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right)\right) \quad \text{e} \quad f(T) = -ag(T)\frac{\exp(-g(T))}{T^2}$$

Para cada pico foram atribuídos três parâmetros (abaixo) mais um parâmetro soma (S), totalizando dez parâmetros.

- Pico 1: a_1 , T_{p1} e W_1 ;
- Pico 2: a_2 , T_{p2} e W_2 ;
- Pico 3: a_3 , T_{p3} e W_3 .

onde w é a fração de cada pico e $w_1 + w_2 + w_3 = 1$.

Por fim, através da equação $F(T) = \sum_{i=1}^N w_i f_i(T)$ (3.24), foi obtida a curva da somatória das funções associadas aos três picos, para o ajuste com a curva de DSC.

Feito isto, os picos de cristalização das curvas de DSC foram isolados para análise. Cada pico de cristalização foi ajustado, conforme o modelo de Kurajica, obtendo-se então três picos (1, 2 e 3), associados à cristalização de três fases.

A partir daí, foram realizados os cálculos da fração cristalizada, energia de ativação, fator de frequência e coeficiente de Avrami, para cada fase cristalina.

A fração cristalizada (x) foi calculada, para os picos 1, 2 e 3, pela relação entre as áreas (parcial / total) para cada temperatura, ou seja, pela equação (3.12).

A energia de ativação (E_a) e o fator de frequência (ν) foram calculados utilizando a equação de Kissinger, ou seja, equação (3.9).

O coeficiente de Avrami (n) foi calculado através da equação (3.20).

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Sistema vítreo TNLV: 80TeO_2 - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $8\text{Li}_2\text{O}$ - $2\text{V}_2\text{O}_5$

Para a determinação dos parâmetros cinéticos de cristalização, esse vidro foi submetido à análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) em diferentes taxas de aquecimento (3, 7, 10, 14 e 18 K/min).

A formação de picos, relacionados ao processo de cristalização, observada nas curvas de DSC foi correlacionada com os dados de difração de raios X.

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica da difração de raios X foi empregada para identificar as fases cristalinas formadas.

Um diagrama de difração de raios-X (um difratograma) de pós cristalinos consiste de muitas linhas nítidas. Em contraste, um difratograma de um pó não-cristalino apresenta dois ou três halos indicando que a estrutura tem ordem de curto alcance, mas não de longo alcance.

A **figura 5.1** mostra o difratograma de raios X do sistema TNLV cristalizado a 470 °C por 2 horas. Observa-se a formação de três fases cristalinas: $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ e $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ e, provavelmente, $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$, identificadas através do banco de dados JCPDF (25-1381), (16-132) e (30-757), respectivamente. Nesta figura, **u** indica a fase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, **x** a fase $\beta\text{-(Nb, V)}_2\text{O}_5$, **#** a fase $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$ e **o** as fases não identificadas.

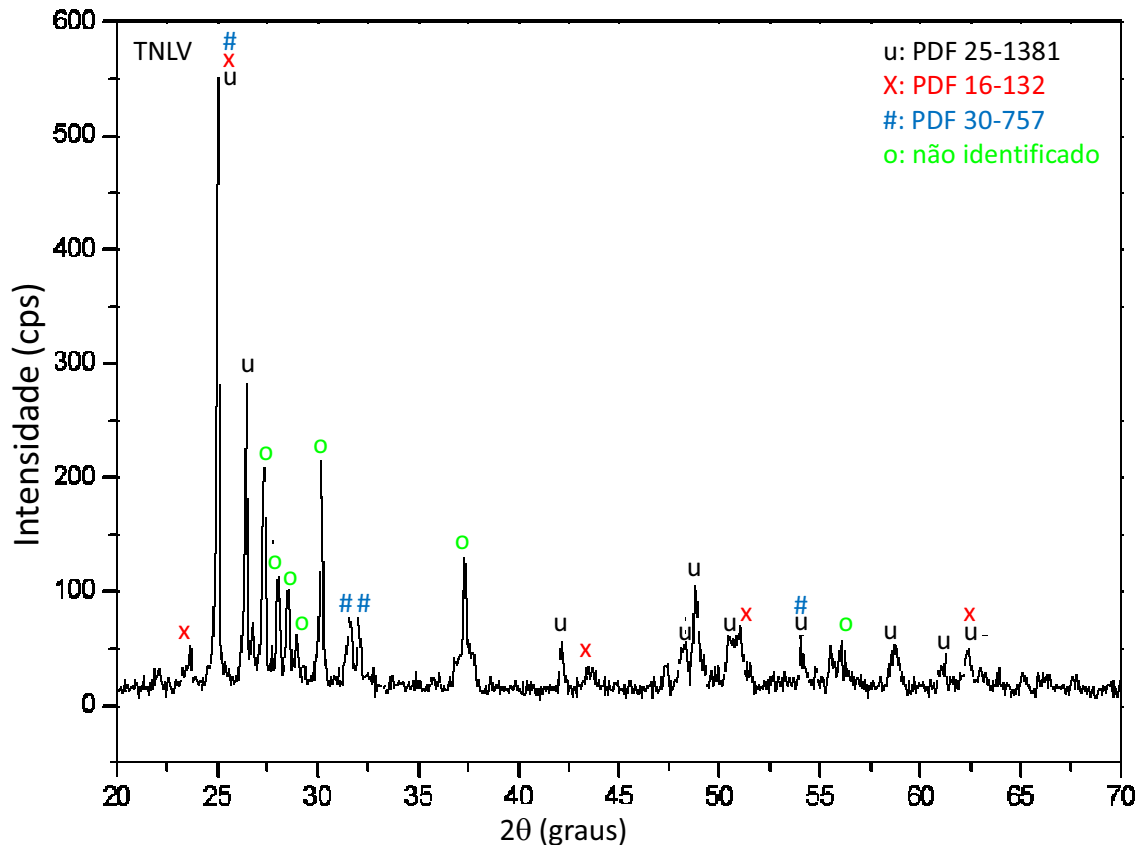


Figura 5.1: Difratoograma de raios X do sistema TNLV cristalizado a 470 °C por 2 horas.

5.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Realizando-se a análise (DSC) a uma taxa de aquecimento suficientemente baixa, ao atingir a temperatura de cristalização de mais baixa temperatura, os cristais começam a se formar e a grande maioria dos cristais já estará formada antes que a temperatura da análise seja suficiente para iniciar a cristalização da outra fase. No entanto, ainda a 3 K/min. apresenta-se um único pico. Para cada taxa das medidas de DSC observamos um pico de cristalização. Não foi possível obter picos separados para indicar mais de um processo de cristalização, possivelmente as transições devem estar muito próximas (**figura 5.2**).

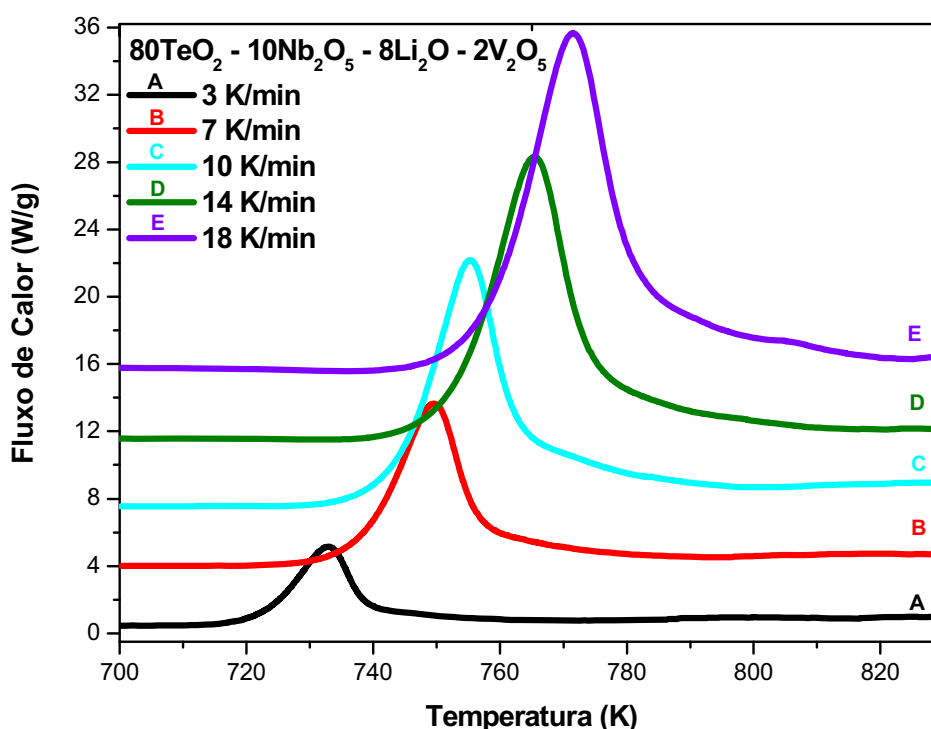


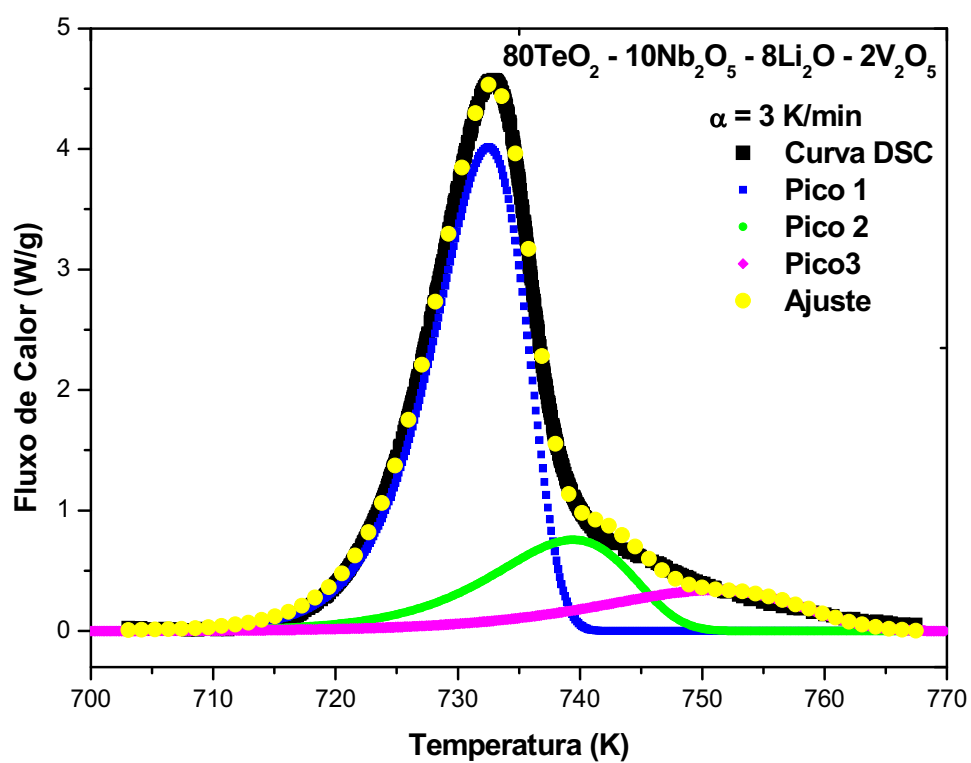
Figura 5.2: Curvas de DSC para o sistema TNLV a diferentes taxas de aquecimento (3, 7, 10, 14 e 18 K/min).

A taxa de aquecimento influencia no resultado da análise, pois, observa-se que a temperatura de cristalização determinada pelas curvas de DSC aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Isto ocorre porque a amostra não “percebe” esse aumento tão rapidamente. Observa-se também que para taxas maiores há um aumento na área sob a curva.

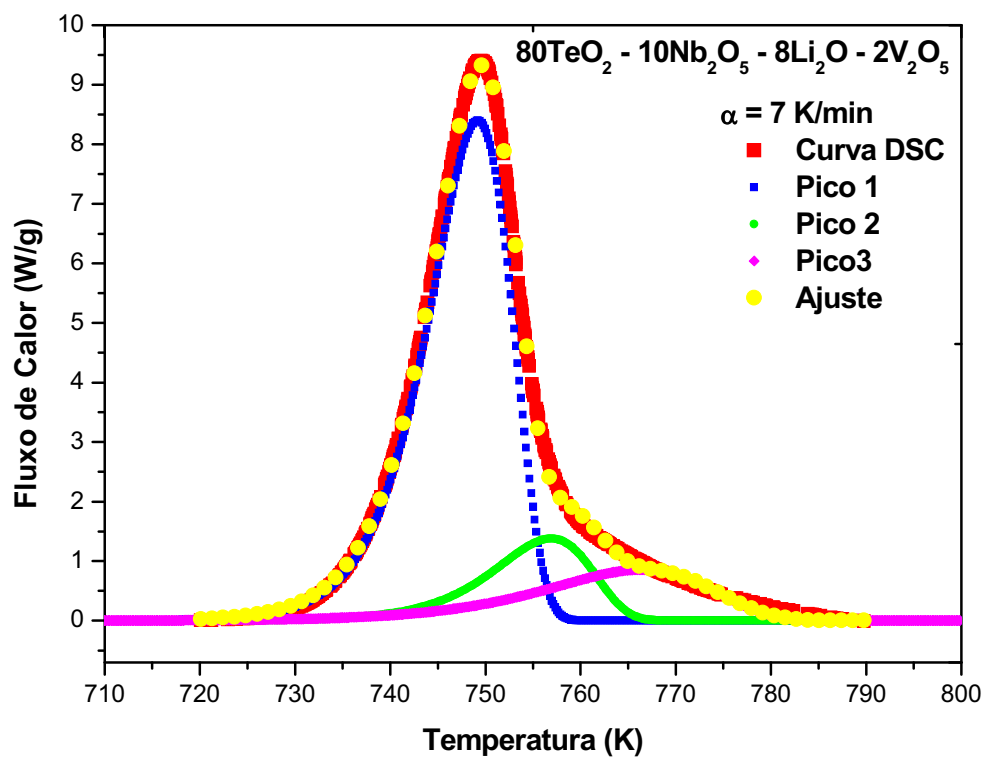
Enquanto os dados de DSC mostram apenas um pico de cristalização para todas as taxas de aquecimentos, a DRX mostra que formam mais de uma fase cristalina na amostra.

Com base nessa análise foi feita a resolução de sobreposição de três picos (fases identificadas na DRX) utilizando o programa baseado no modelo não isotérmico de Kurajica.

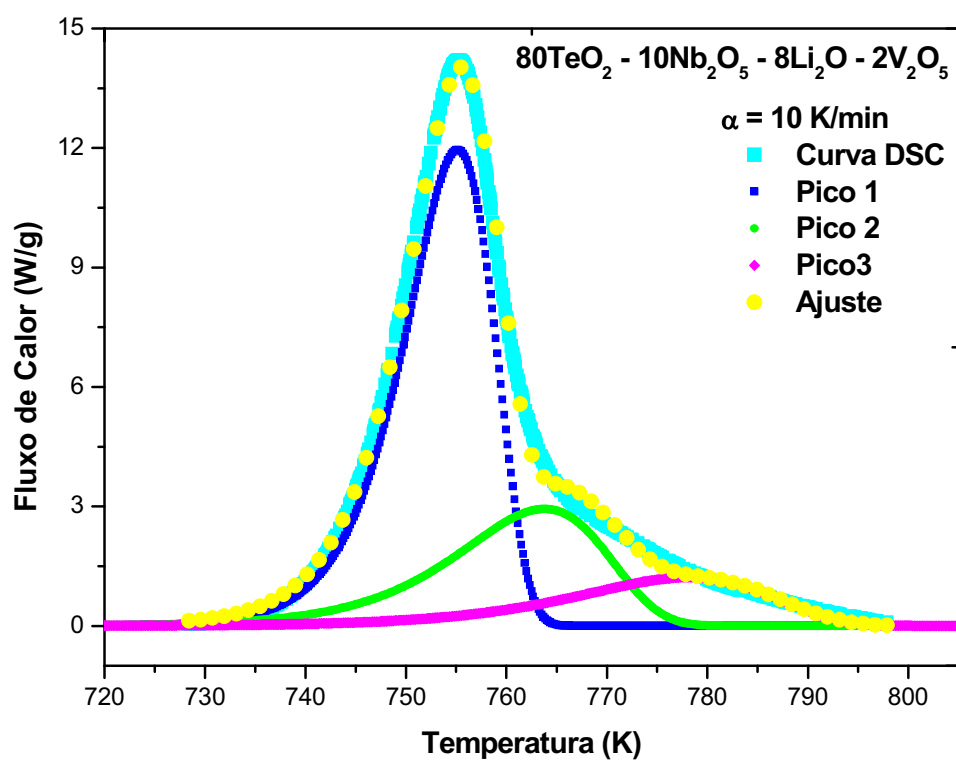
As **figuras 5.3 (a), (b), (c), (d) e (e)** ilustram a resolução da sobreposição de picos para as diferentes taxas de aquecimento. Por meio destes ajustes foram obtidas as temperaturas de cristalização (T_c) de cada fase, para cada taxa de aquecimento.



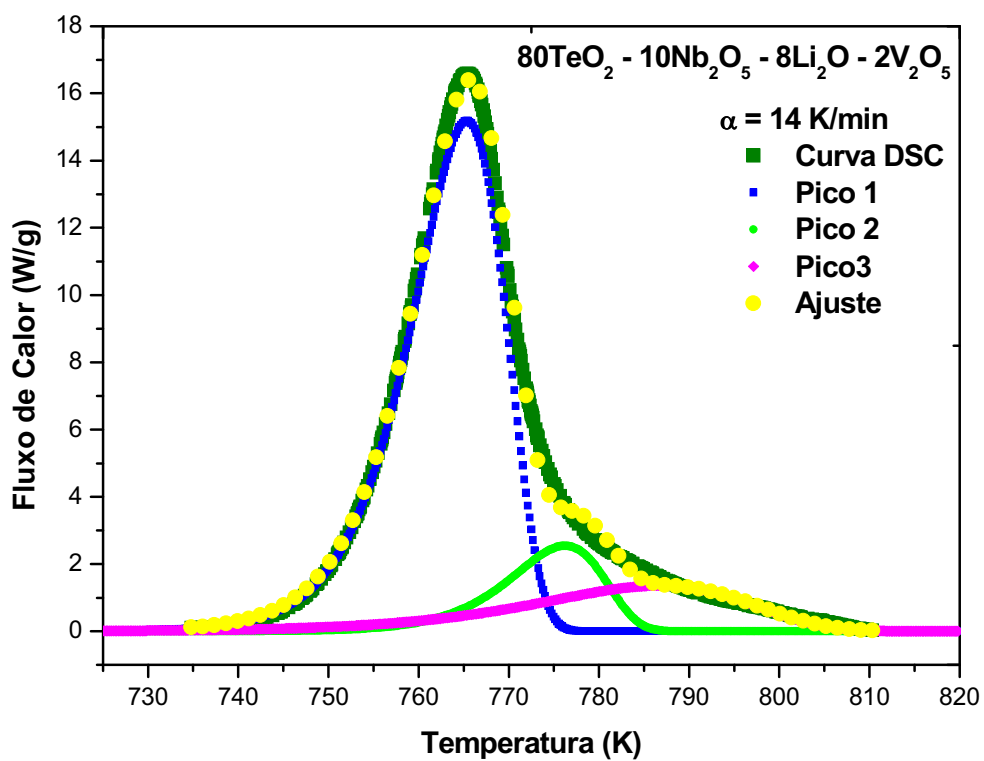
(a)



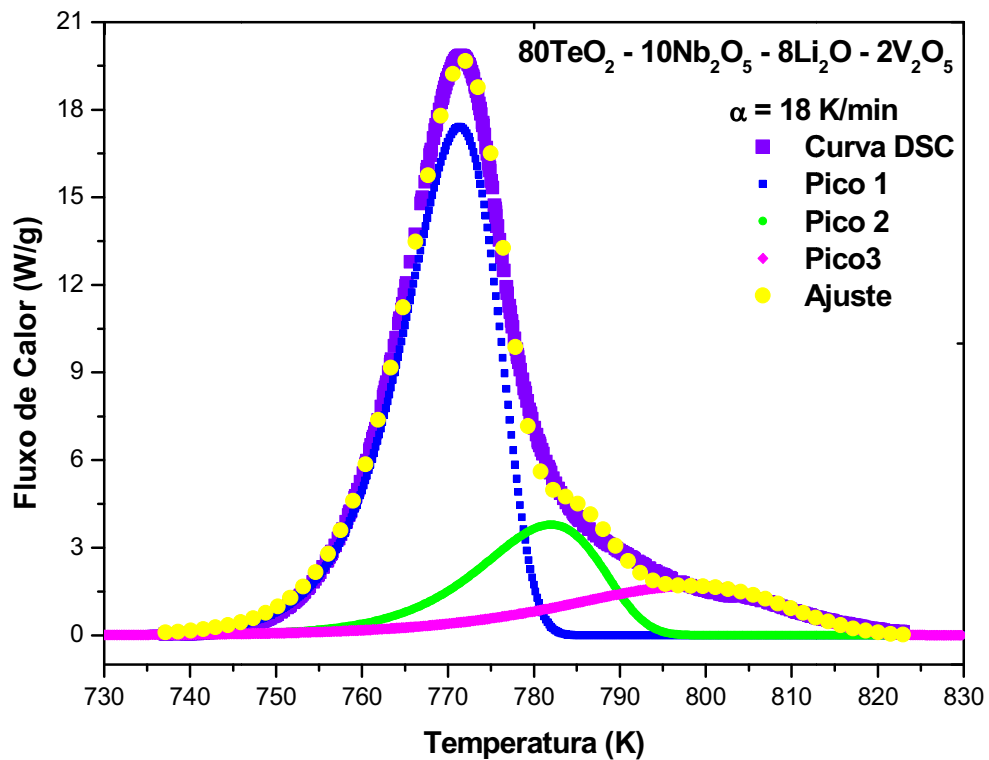
(b)



(c)



(d)

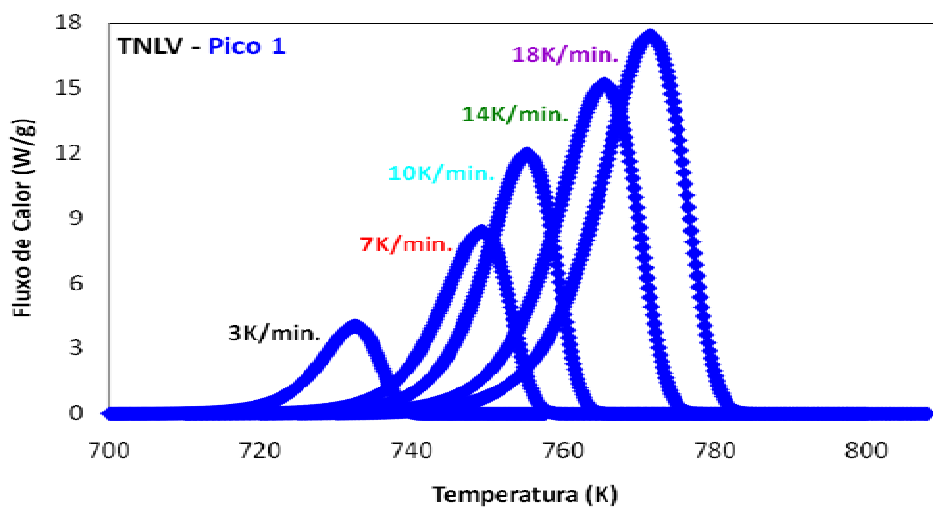


(e)

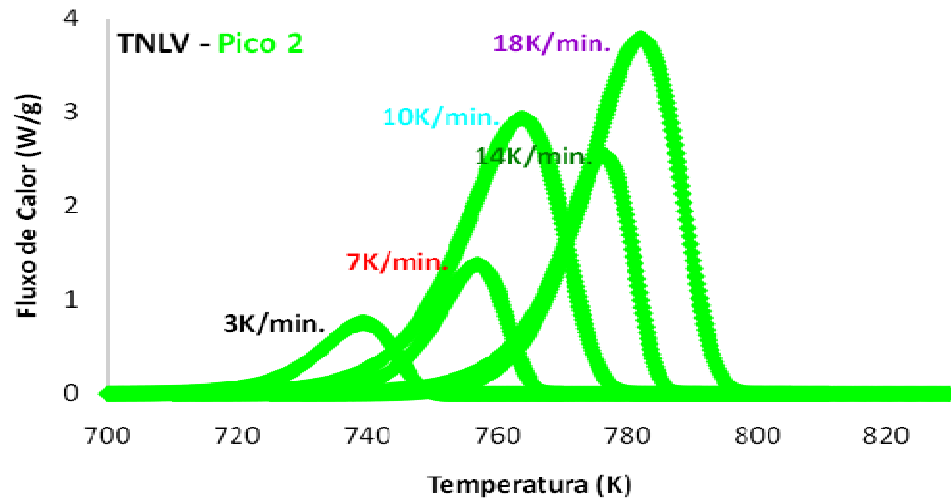
Figura 5.3: Resultado típico da sobreposição de picos para o sistema TNLV para as cinco taxas de aquecimento: (a) 3 (b) 7 (c) 10 (d) 14 e (e) 18 K/min.

Nestes termogramas o pico 1 pode estar associado à fase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ (mais intenso na DRX e predominante no DSC), o pico 2 à fase $\beta\text{-(Nb, V)}_2\text{O}_5$ e o pico 3 à fase $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$.

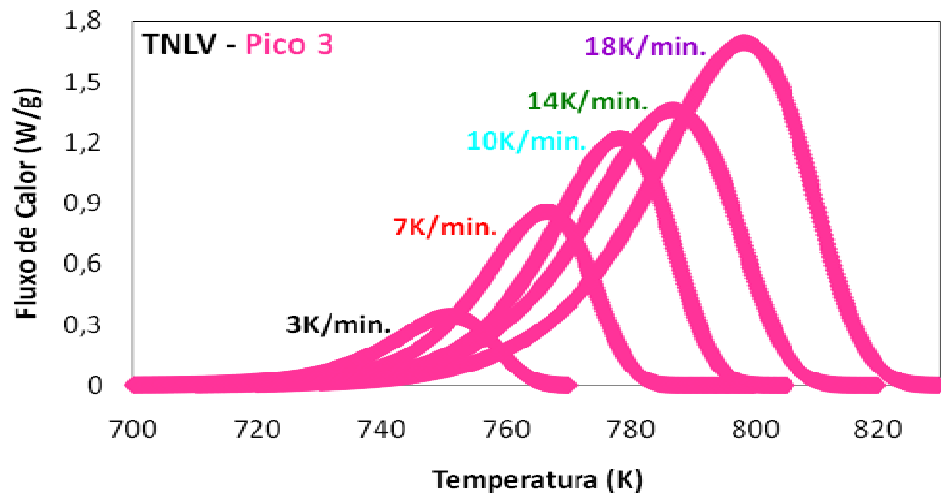
As **figuras 5.4 (a), (b) e (c)**, ilustram os ajustes dos picos 1, 2 e 3, respectivamente, seqüenciados em função da taxa de aquecimento.



(a)



(b)



(c)

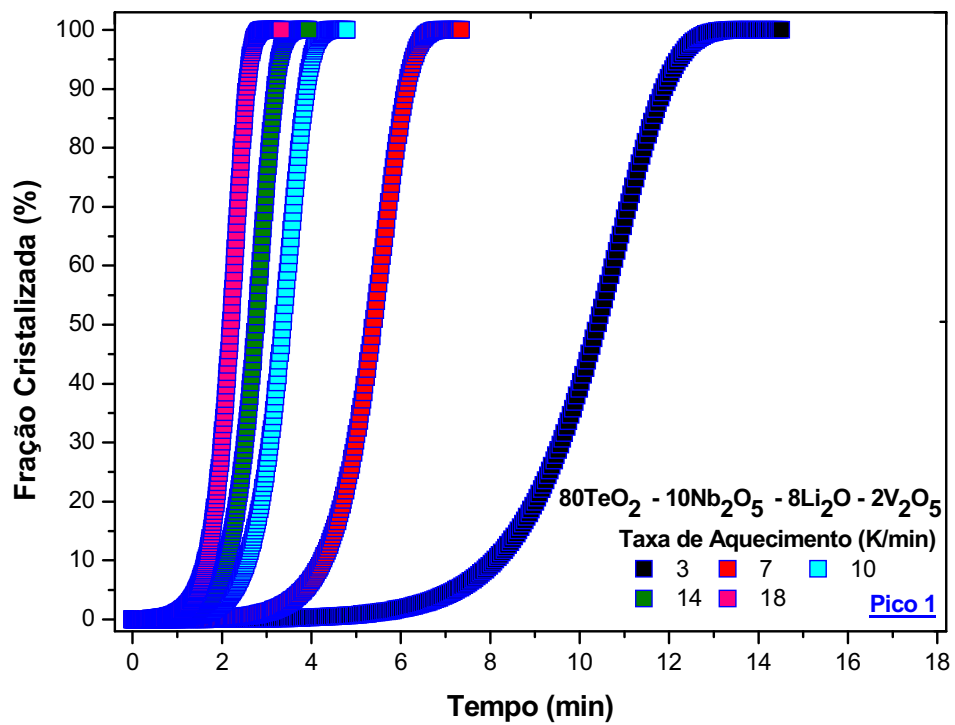
Figura 5.4: Ajustes dos picos (a) 1; (b) 2 e (c) 3 sob diferentes taxas de aquecimento para o sistema TNLV.

Os ajustes foram efetivos, de acordo com o método de Kissinger, pois o aumento da taxa de aquecimento provocou o aumento na altura e o deslocamento dos picos para temperaturas maiores.

5.1.2.1 Fração cristalizada (x)

As **figuras 5.5 (a), (b) e (c)** ilustram a variação da fração cristalizada (%) com o tempo (min) dos picos 1, 2 e 3, respectivamente, para diferentes taxas de aquecimento.

Observa-se que para a taxa de aquecimento de 3 K/min as fases $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ (pico 1), $\beta\text{-(Nb, V)}_2\text{O}_5$ (pico 2) e $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$ (pico 3) cristalizam totalmente em, aproximadamente, 15, 19 e 24 minutos, respectivamente.



(a)

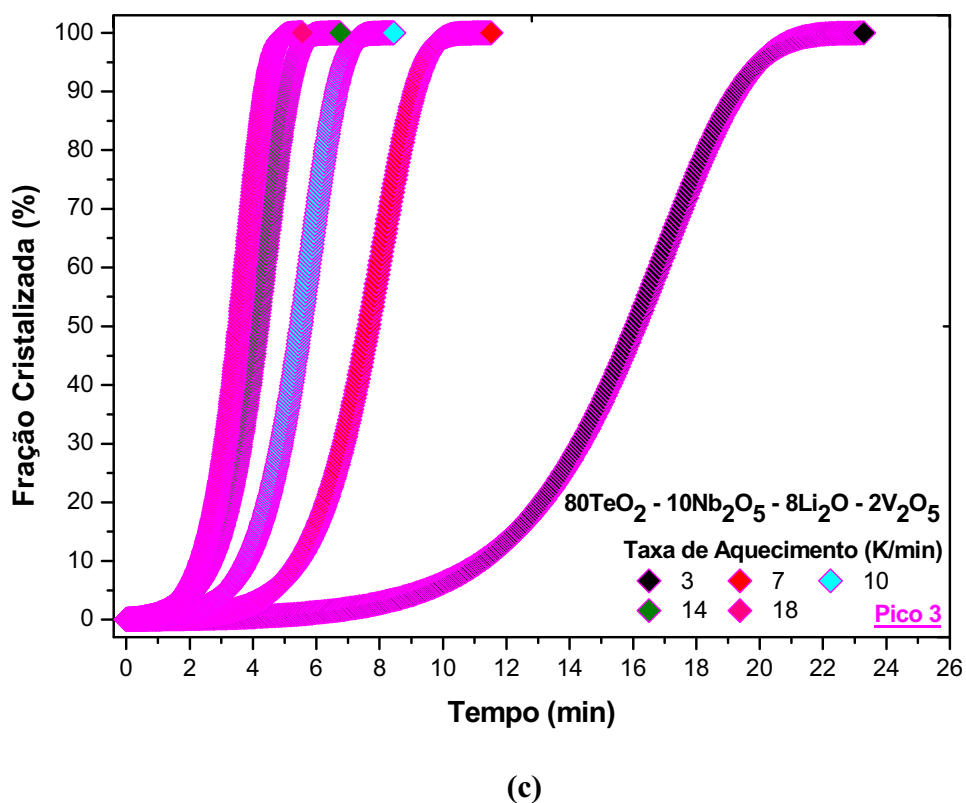
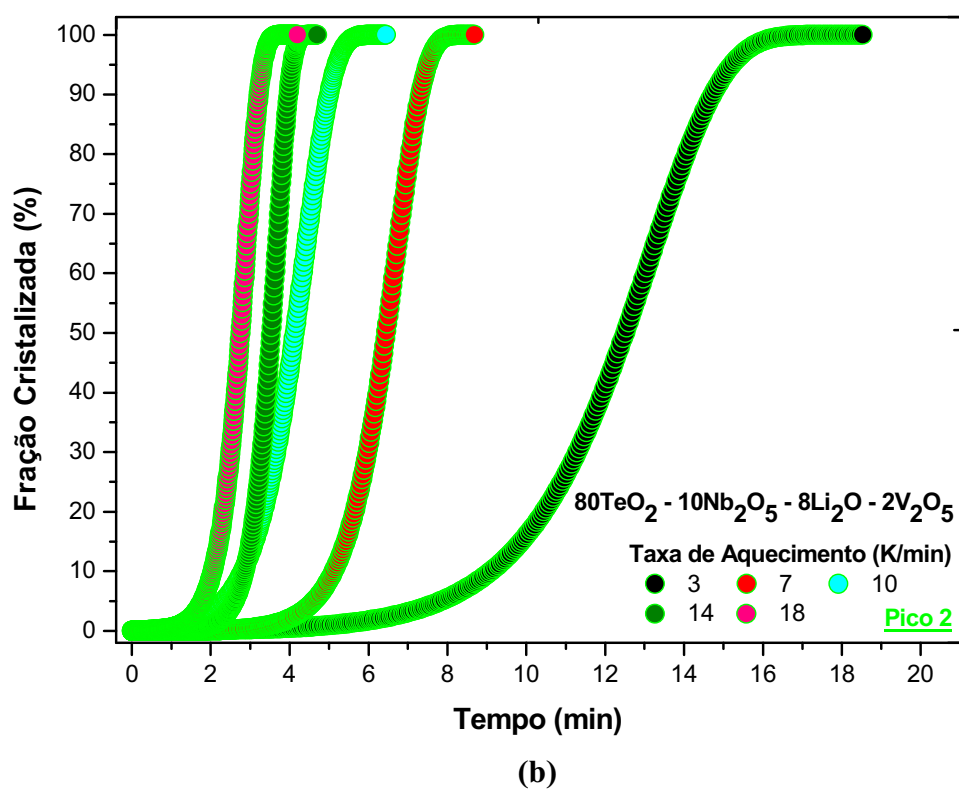


Figura 5.5: Variação da fração cristalizada (%) com o tempo (min) sob diferentes taxas de aquecimento para o sistema TNLV para os picos: (a) 1; (b) 2 e (c) 3.

As curvas de DSC são assimétricas (para todos os picos ajustados) com o máximo correspondendo ao valor da fração cristalizada igual a 0,63. Baseado no

modelo de Kurajica, conclui-se que o crescimento das fases segue após a nucleação.

5.1.2.2 Energia de ativação (E_a) e fator de frequência (ν)

Na **figura 5.6** a energia de ativação e o fator de frequência foram determinados pelo modelo de Kissinger, utilizando as temperaturas de pico e as taxas de aquecimento, para as três fases.

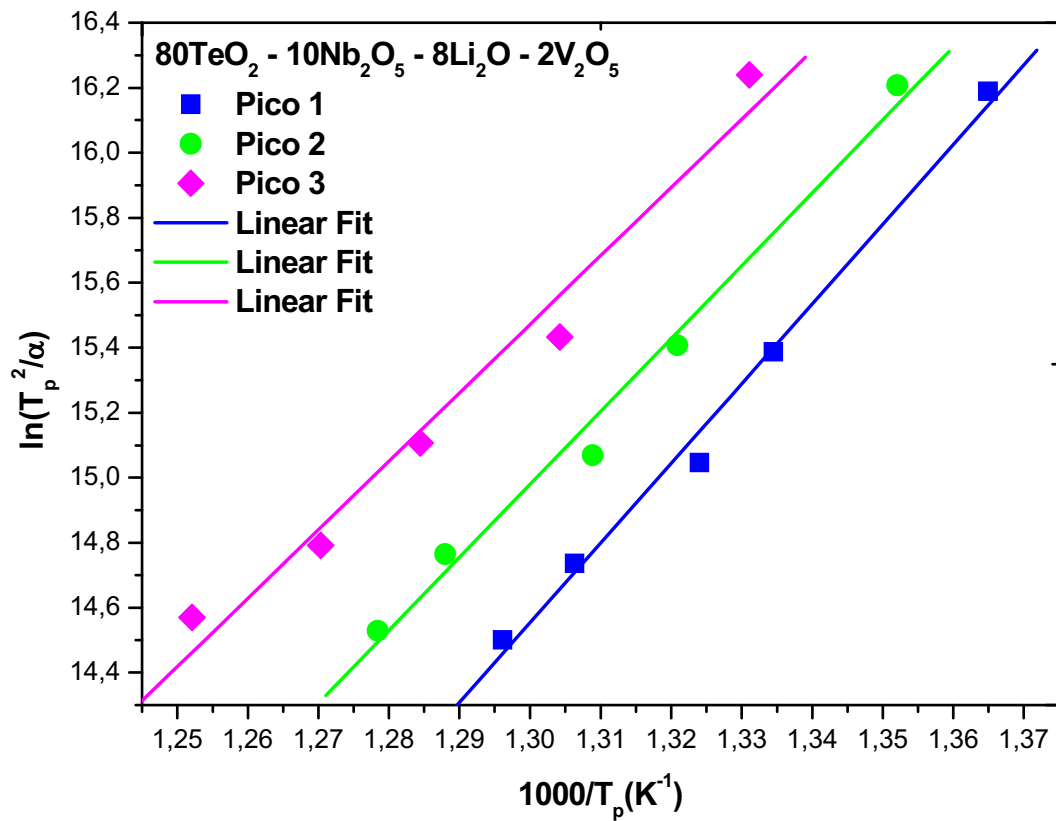


Figura 5.6: Gráfico do $\ln(T_p^2/\alpha)$ vs. $1000/T_p$ para o sistema TNLV para os três picos.

A **tabela 5.1** lista os valores obtidos para a energia de ativação e para o fator de frequência dos três picos de cristalização.

Tabela 5.1: E_a e ν para os picos de cristalização do sistema TNLV.

Energia de Ativação (kJ/mol)	Fator de Frequência (Hz)
------------------------------	--------------------------

Pico 1	$(2,0 \pm 0,1)10^2$	$7,91.10^{11}$
Pico 2	$(1,9 \pm 0,1)10^2$	$3,19.10^{10}$
Pico 3	$(1,8 \pm 0,2)10^2$	$3,12.10^9$

5.1.2.3 Coeficiente de Avrami (n)

De acordo com os valores de n calculados e mostrados no apêndice I, os valores de n calculados para os picos 1, 2 e 3 mostram:

$n_1 = 4,91$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação crescente;

$n_2 = 4,24$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação crescente;

$n_3 = 2,81$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação decrescente.

Portanto, no sistema TNLV, o crescimento da fase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ (pico 1) se dá por reação de interface com taxa de nucleação crescente, com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(2,0 \pm 0,1)10^2$ kJ/mol e $7,91.10^{11}$ Hz.

O crescimento da fase $\beta\text{-(Nb, V)}_2\text{O}_5$ (pico 2) se dá por reação de interface com taxa de nucleação crescente, com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(1,9 \pm 0,1)10^2$ kJ/mol e $3,19.10^{10}$ Hz.

O crescimento da fase $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$ (pico 3) se dá por reação de interface com taxa de nucleação decrescente, com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(1,8 \pm 0,2)10^2$ kJ/mol e $3,12.10^9$ Hz.

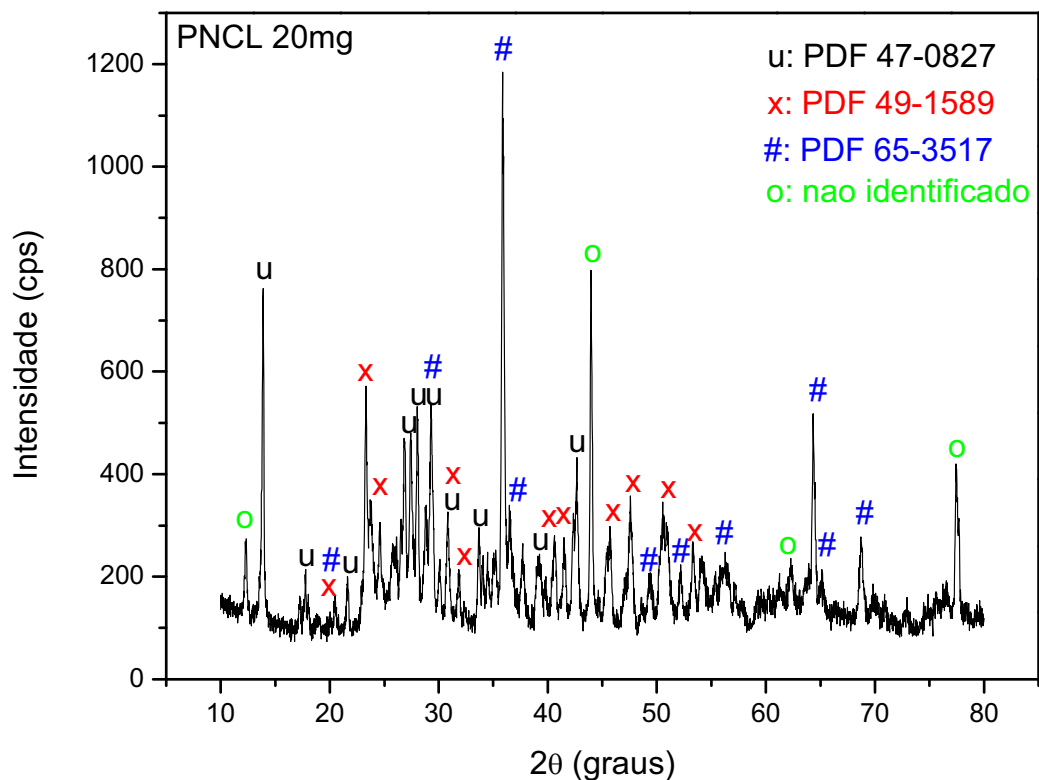
5.2 Sistemas vítreos PNCL20 e PNCL60: $50\text{P}_2\text{O}_5$ - $36\text{Na}_2\text{O}$ - 10CdO - $4\text{La}_2\text{O}_3$ (20 e 60 mg de CeO_2)

Para a determinação dos parâmetros cinéticos de cristalização, esses vidros foram submetidos à análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) a diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 7,5; 12,5 e 15 K/min).

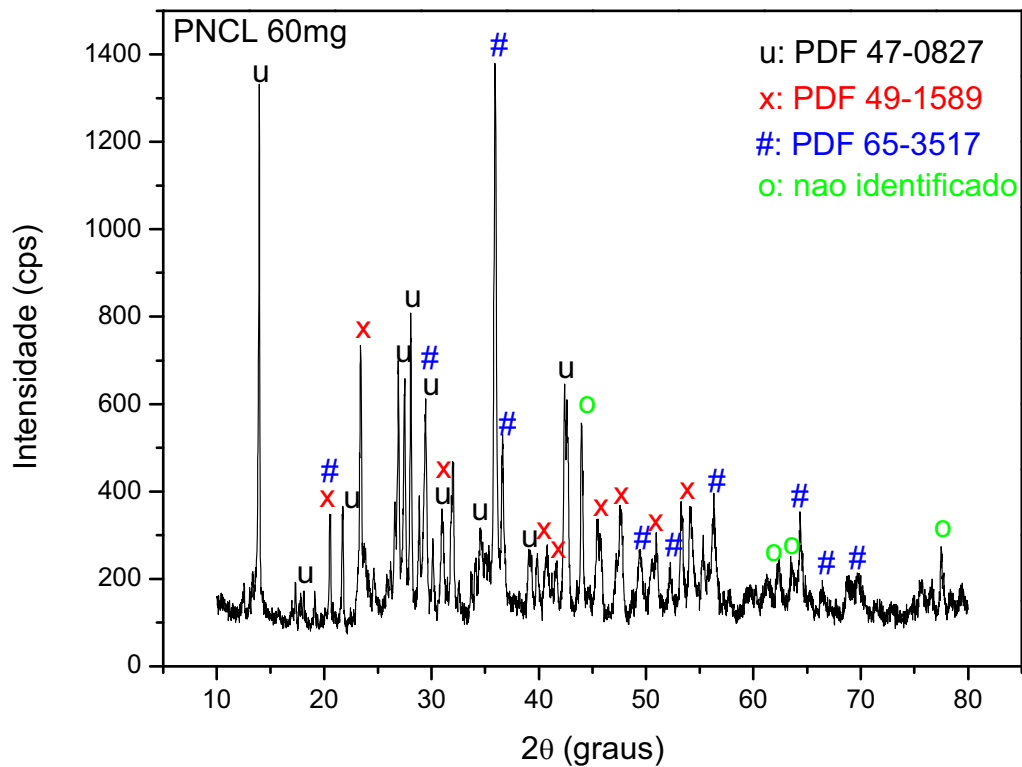
A formação de picos, relacionados ao processo de cristalização, observada nas curvas de DSC foi correlacionada com os dados de difração de raios X.

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As **figuras 5.7 (a) e (b)** mostram os difratogramas de raios X dos sistemas PNCL20 e PNCL60, respectivamente, tratados a 400 °C por 10 horas e em seguida a 500 °C por 1 hora.



(a)



(b)

Figura 5.7: Difratoograma de raios X dos sistemas (a) PNCL20 e (b) PNCL60, tratados a 400 °C por 10 horas e em seguida a 500 °C por 1 hora.

Observa-se a formação de três fases cristalinas: Na_3P , NaCeP_2O_7 e CeP_2 , identificadas através do banco de dados JCPDF (65-3517), (47-827) e (49-1569), respectivamente. Nestas figuras, **u** indica a fase NaCeP_2O_7 , **x** a fase CeP_2 , **#** a fase Na_3P e **o** as fases não identificadas. Nestas figuras observa-se a diminuição, com aumento da concentração de Ce, dos picos das fases não identificadas. Estas fases podem estar relacionadas com a formação de fases metaestáveis e/ou a formação de solução sólida destas fases. Quando ocorre formação de solução sólida, ocorre o deslocamento da posição dos picos de difração, tornando difícil a identificação destas fases.

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - PNCL20

A **figura 5.8** ilustra os picos de cristalização das curvas de DSC dos vidros fosfatos para cinco taxas de aquecimento (2,5; 5; 7,5; 12,5 e 15 K/min).

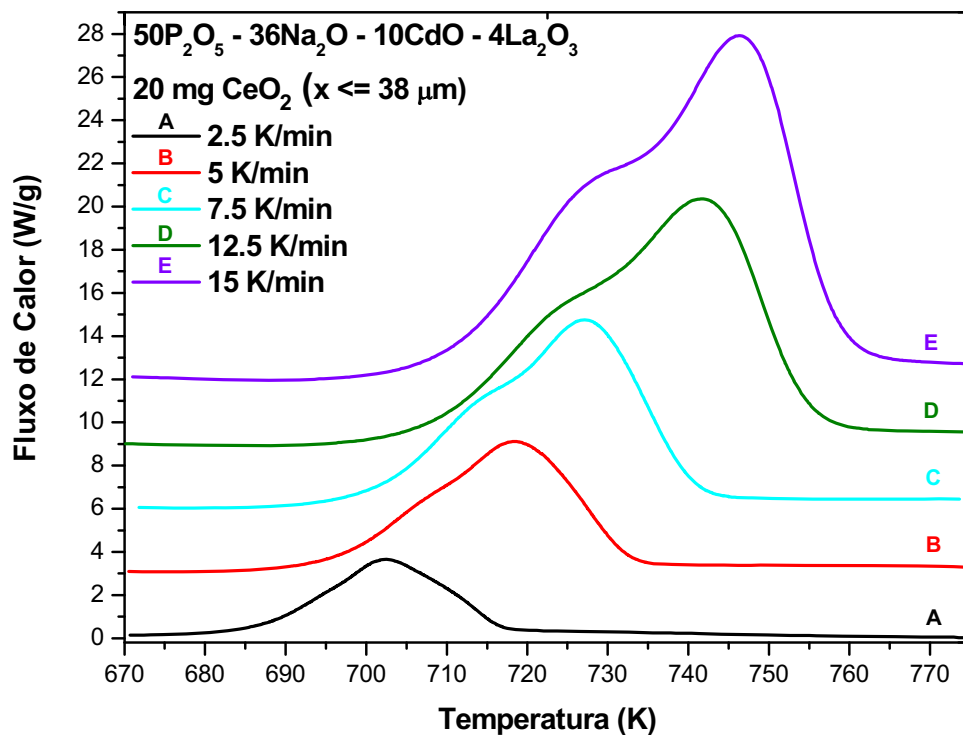


Figura 5.8: Curvas de DSC para o sistema PNCL20 a diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 7,5; 12,5 e 15 K/min).

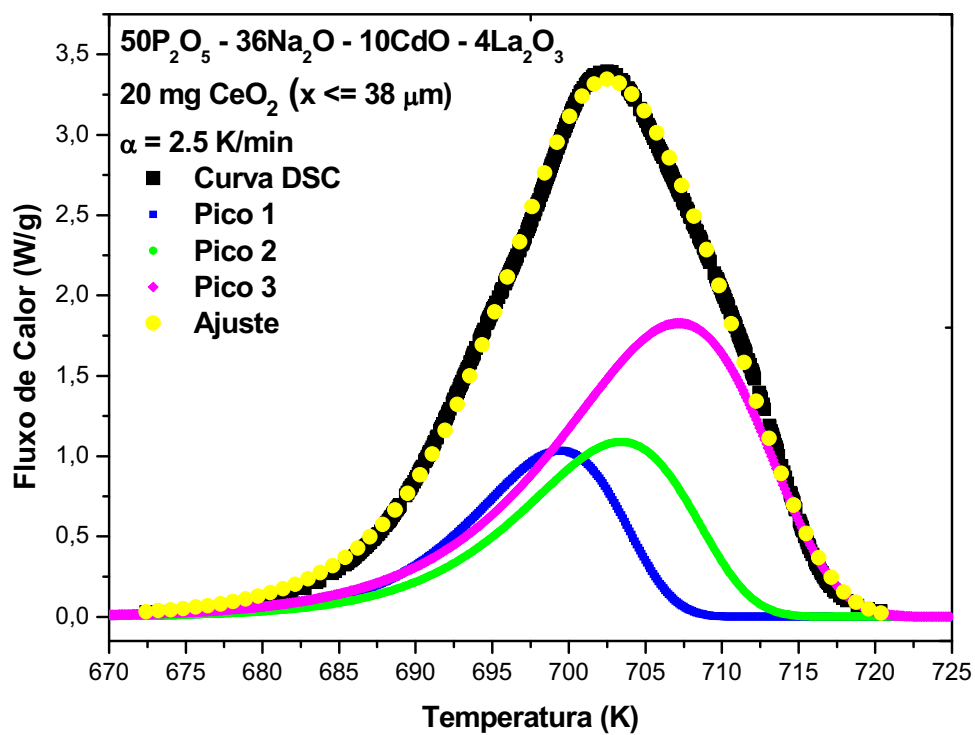
A taxa de aquecimento influencia no resultado da análise, pois, observa-se que a temperatura de cristalização determinada pelas curvas de DSC aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Isto ocorre porque a amostra não “percebe” esse aumento tão rapidamente. Observa-se também que para taxas maiores há um aumento na área sob a curva.

Enquanto os dados de DSC mostram dois picos de cristalização sobrepostos, a DRX mostra que formam mais de duas fases cristalinas na amostra.

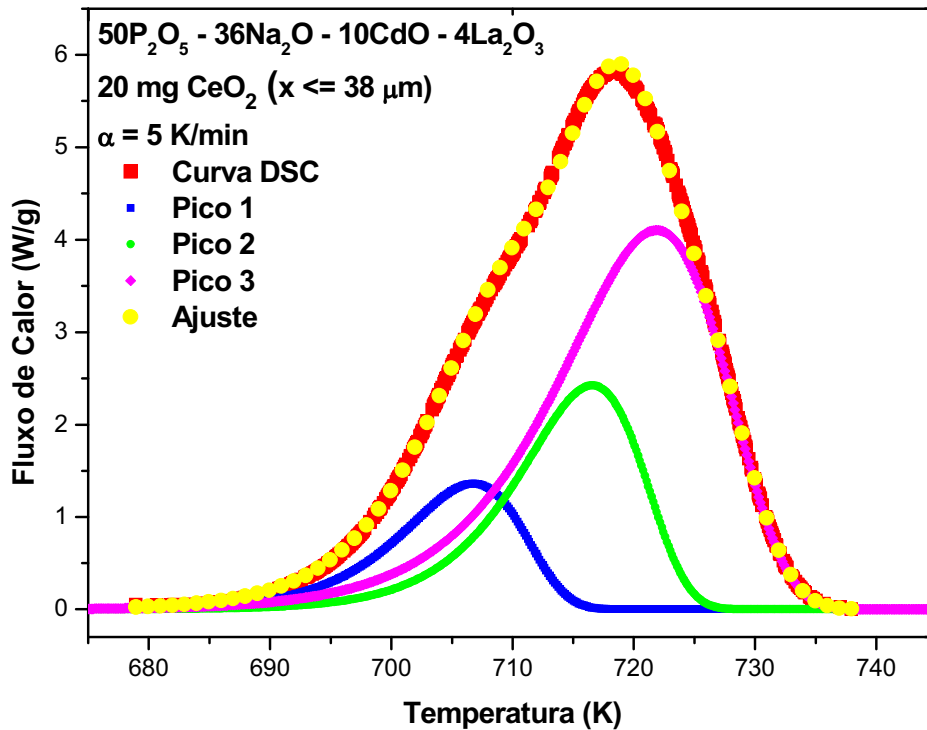
Apesar da tentativa de melhorar a resolução da análise a uma taxa mais baixa, não foi possível obter os picos separados, pois as transições devem estar muito próximas.

Com base nessa análise foi feita a resolução de sobreposição de três picos (fases identificadas na DRX) utilizando o programa baseado no modelo de cristalização não isotérmico de Kurajica.

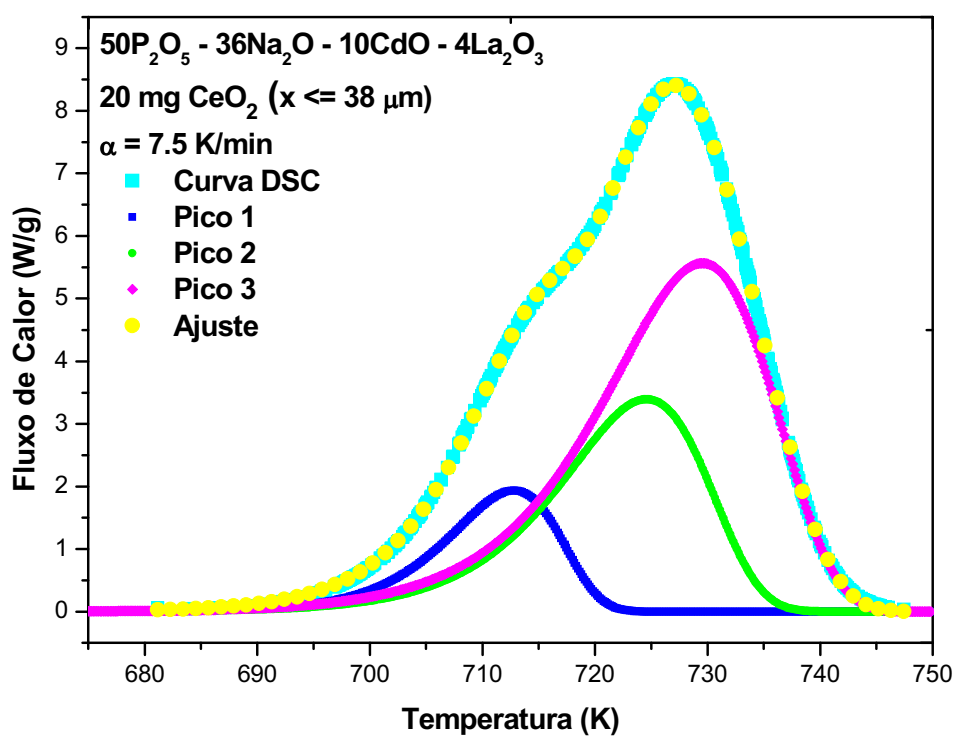
As **figuras 5.9 (a), (b), (c), (d), e (e)** ilustram a resolução da sobreposição de picos para as diferentes taxas de aquecimento. Por meio destes ajustes foram obtidas as temperaturas de cristalização (T_c) de cada fase, para cada taxa de aquecimento.



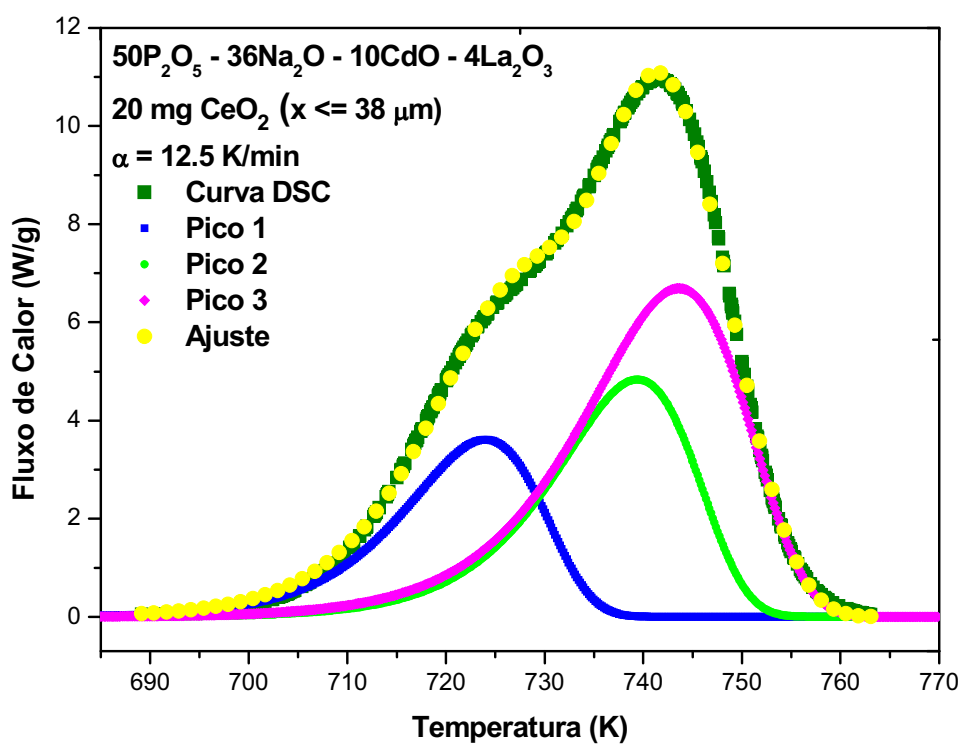
(a)



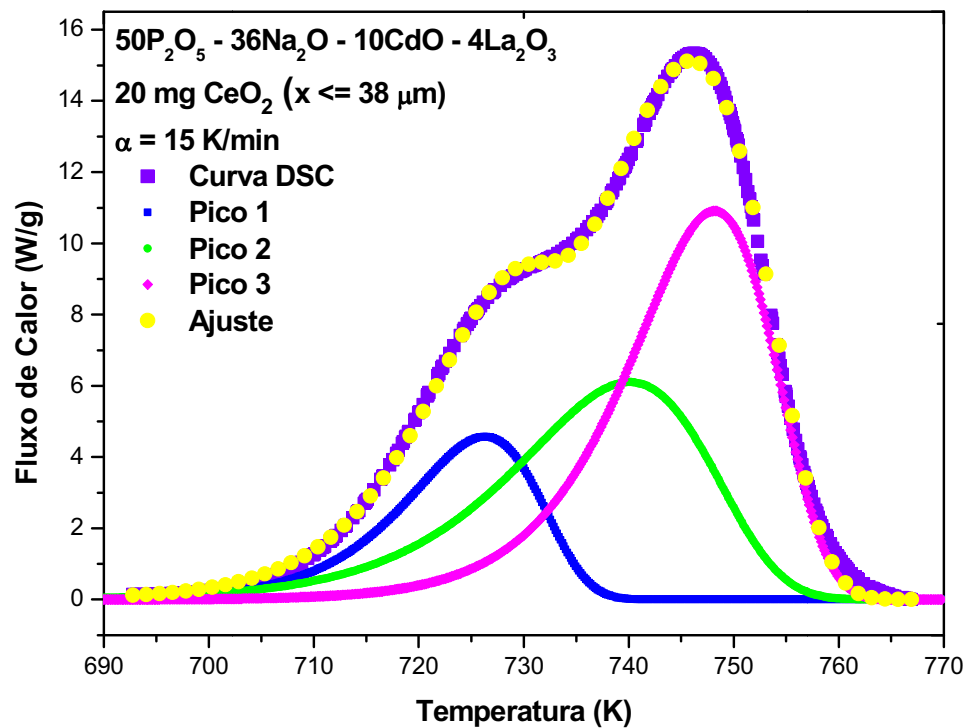
(b)



(c)



(d)

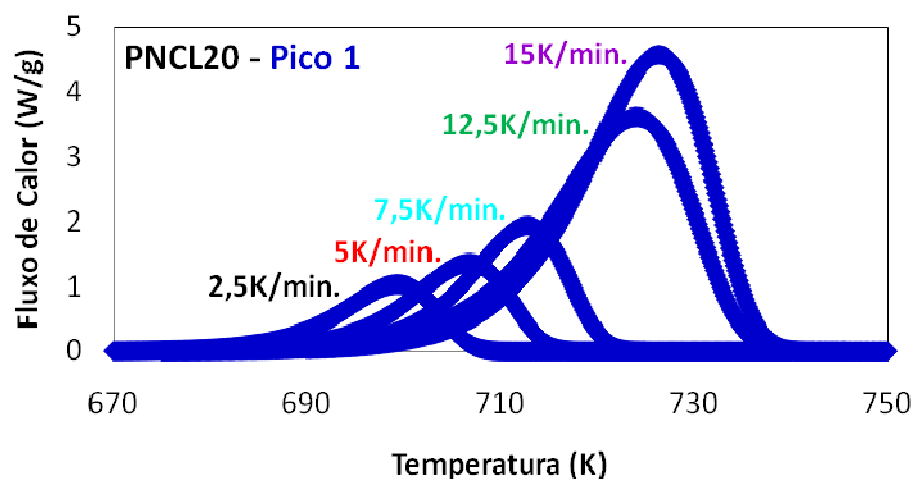


(e)

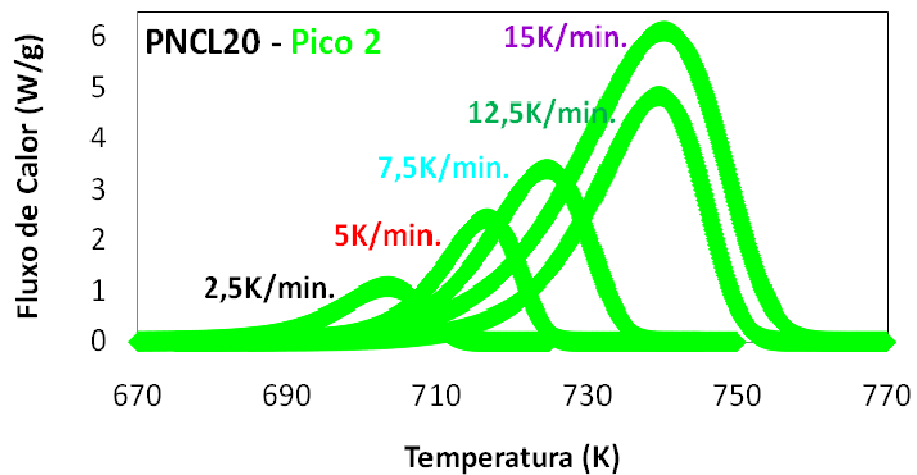
Figura 5.9: Resultado típico da sobreposição de picos para o sistema PNCL20 para as cinco taxas de aquecimento: (a) 2,5 (b) 5 (c) 7,5 (d) 12,5 e (e) 15 K/min.

Nestes termogramas o pico 1 pode estar associado à fase CeP₂, o pico 2 à fase NaCeP₂O₇ e o pico 3 à fase Na₃P (mais intenso na DRX e predominante no DSC).

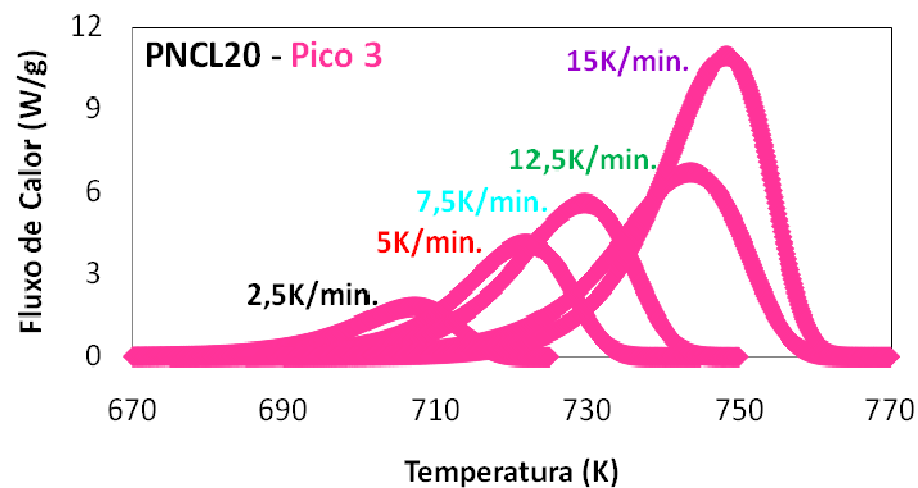
As **figuras 5.10 (a), (b) e (c)**, ilustram os ajustes dos picos 1, 2 e 3, respectivamente, seqüenciados em função da taxa de aquecimento.



(a)



(b)



(c)

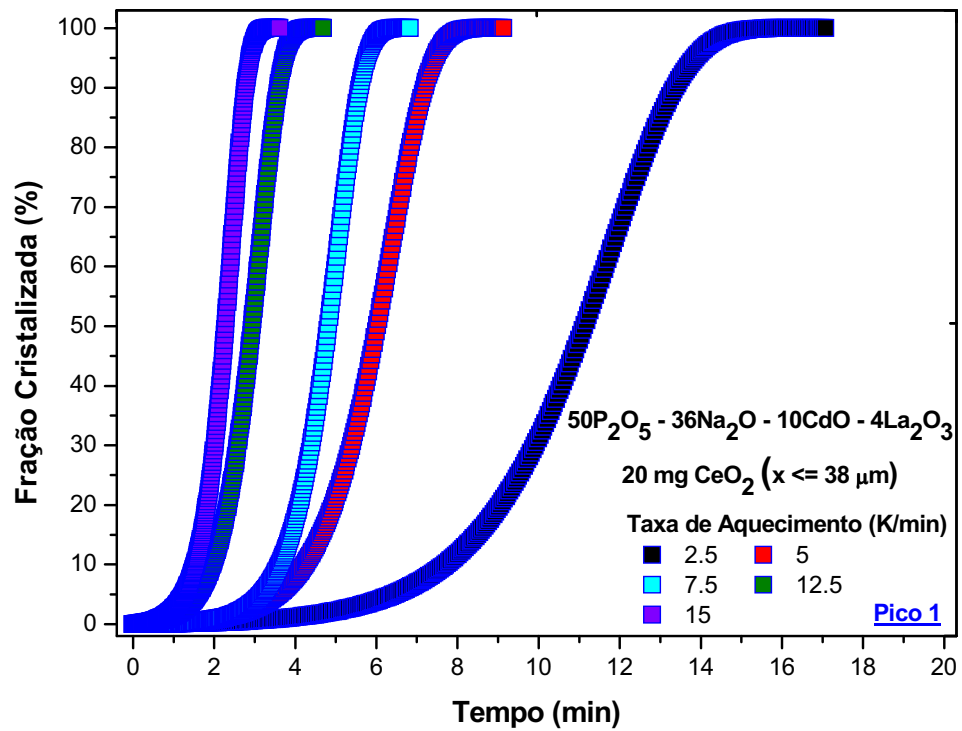
Figura 5.10: Ajustes dos picos (a) 1; (b) 2 e (c) 3 sob diferentes taxas de aquecimento para o sistema PNCL20.

Os ajustes foram efetivos, de acordo com o método de Kissinger, pois o aumento da taxa de aquecimento provocou o aumento na altura e o deslocamento dos picos para temperaturas maiores.

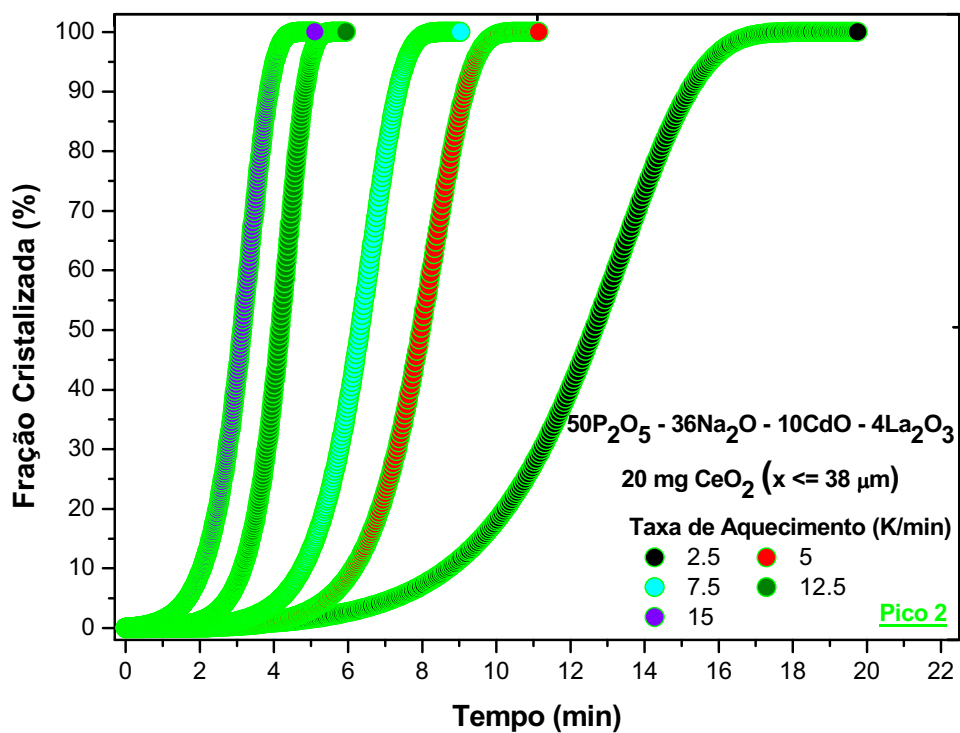
5.2.2.1 Fração cristalizada (x)

As **figuras 5.11 (a), (b) e (c)** ilustram a variação da fração cristalizada (%) com o tempo (min) dos picos 1, 2 e 3, respectivamente, para diferentes taxas de aquecimento.

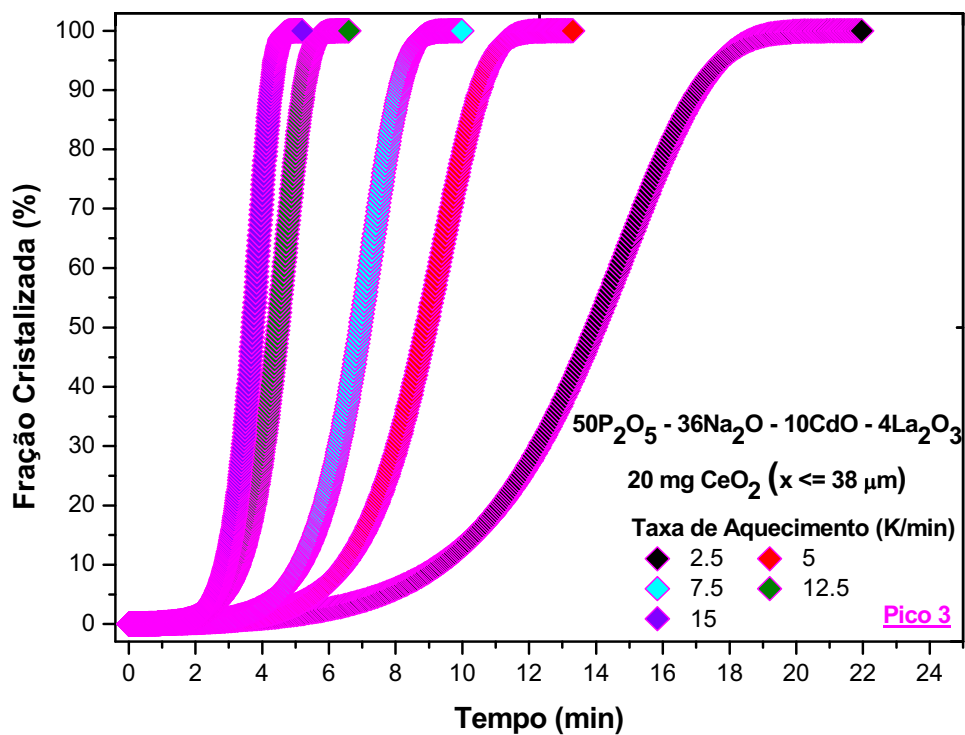
Observa-se que para a taxa de aquecimento de 2,5 K/min as fases CeP_2 (pico 1), NaCeP_2O_7 (pico 2) e Na_3P (pico 3) cristalizam totalmente em, aproximadamente, 18, 20 e 22 minutos, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11: Variação da fração cristalizada (%) com o tempo (min.) sob diferentes taxas de aquecimento para o sistema PNCL20 para os picos: (a) 1; (b) 2 e (c) 3.

As curvas de DSC são assimétricas (para todos os picos ajustados) com o máximo correspondendo ao valor da fração cristalizada igual a 0,63. Baseado no

modelo de Kurajica, conclui-se que o crescimento das fases segue após a nucleação.

5.2.2.2 Energia de ativação (E_a) e fator de frequência (ν)

Na **figura 5.12** a energia de ativação e o fator de frequência foram determinados pelo modelo de Kissinger, utilizando as temperaturas de pico e as taxas de aquecimento, para as três fases.

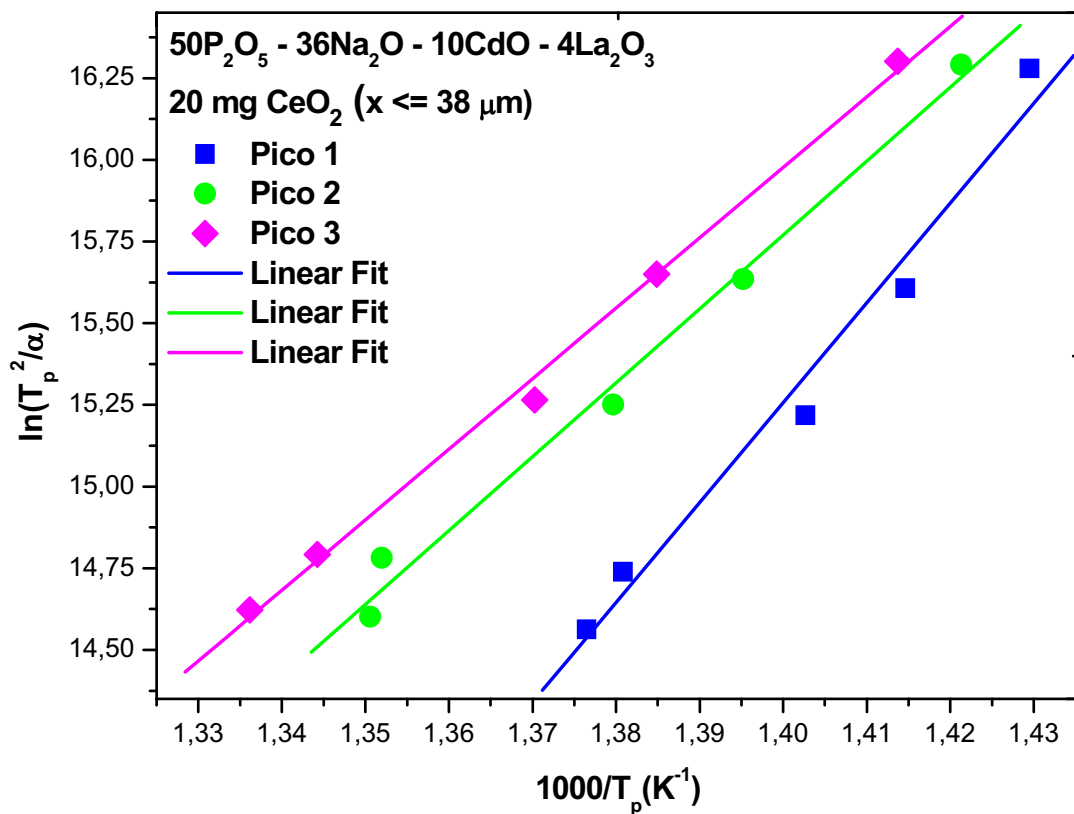


Figura 5.12: Gráfico do $\ln(T_p^2/\alpha)$ vs. $1000/T_p$ para o sistema PNCL20 para os três picos.

A **tabela 5.2** lista os valores obtidos para a energia de ativação e para o fator de frequência dos três picos de cristalização.

Tabela 5.2: E_a e ν para os picos de cristalização do sistema PNCL20.

	Energia de Ativação (kJ/mol)	Fator de Frequência (Hz)
Pico 1	$(2,5 \pm 0,2)10^2$	$2,70.10^{16}$
Pico 2	$(1,9 \pm 0,1)10^2$	$1,78.10^{11}$
Pico 3	$(1,79 \pm 0,06)10^2$	$3,26.10^{10}$

5.2.2.3 Coeficiente de Avrami (n)

De acordo com os valores de n calculados e mostrados no apêndice I, os valores de n calculados para os picos 1, 2 e 3 mostram:

$n_1 = 2,96$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação nula (saturação de sítios);

$n_2 = 3,53$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação decrescente;

$n_3 = 3,36$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação decrescente.

Portanto, no sistema PNCL20, o crescimento da fase CeP_2 (pico 1) se dá por reação de interface com taxa de nucleação nula (saturação de sítios), com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(2,5 \pm 0,2)10^2$ kJ/mol e $2,70.10^{16}$ Hz.

O crescimento da fase NaCeP_2O_7 (pico 2) se dá por reação de interface com taxa de nucleação decrescente, com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(1,9 \pm 0,1)10^2$ kJ/mol e $1,78.10^{11}$ Hz.

O crescimento da fase Na_3P (pico 3) se dá por reação de interface com taxa de nucleação decrescente, com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(1,79 \pm 0,06)10^2$ kJ/mol e $3,26.10^{10}$ Hz.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – PNCL60

A **figura 5.13** ilustra os picos de cristalização das curvas de DSC dos vidros fosfatos para cinco taxas de aquecimento (2,5; 5; 7,5; 12,5 e 15 K/min).

A taxa de aquecimento influencia no resultado da análise, pois, observa-se que a temperatura de cristalização determinada pelas curvas de DSC aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Isto ocorre porque a amostra não “percebe” esse aumento tão rapidamente. Observa-se também que para taxas maiores há um aumento na área sob a curva.

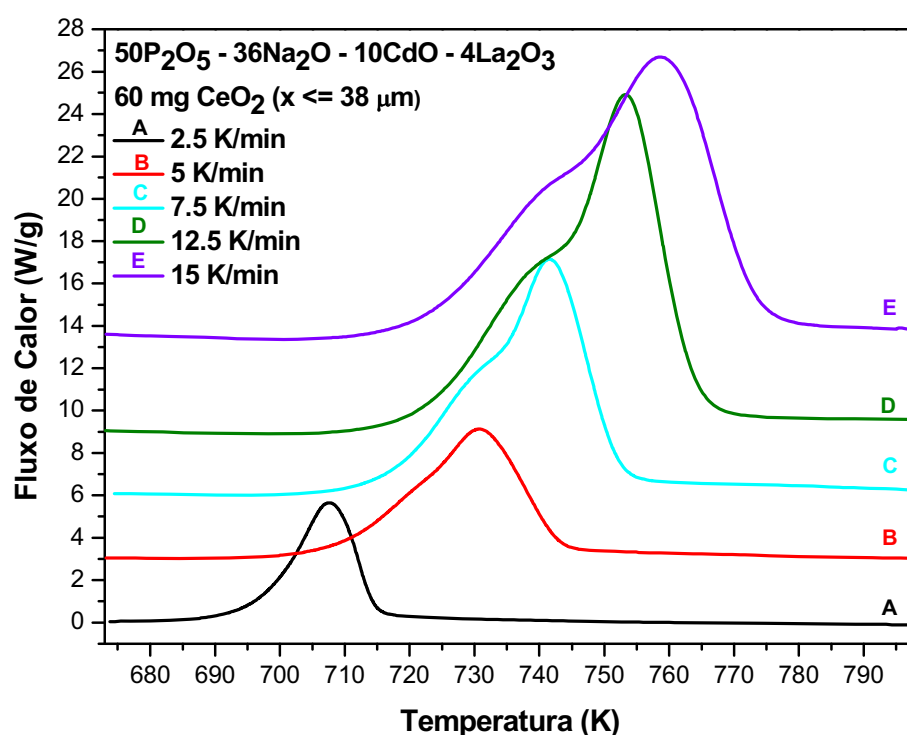


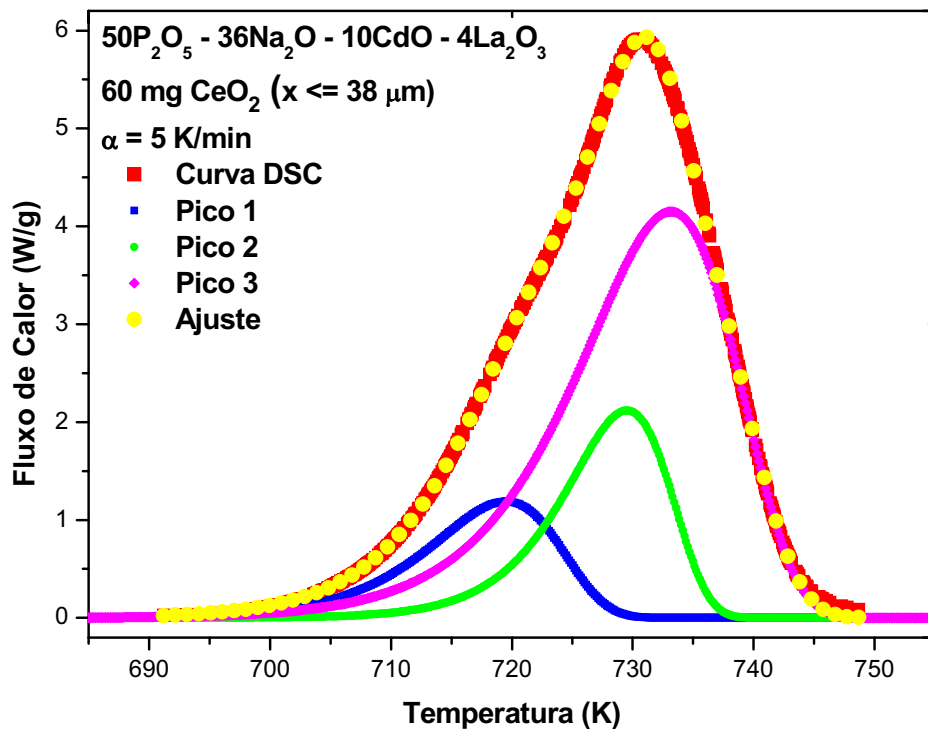
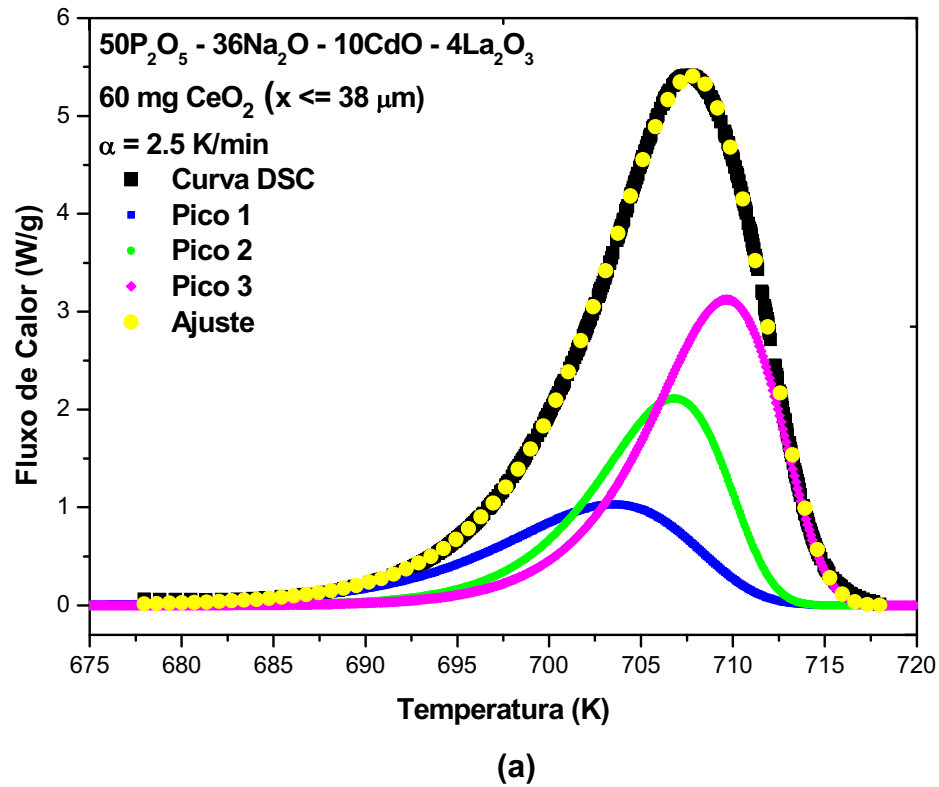
Figura 5.13: Curvas de DSC para o sistema PNCL60 a diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 7,5; 12,5 e 15 K/min).

Enquanto os dados de DSC mostram dois picos de cristalização sobrepostos, a DRX mostra que formam mais de duas fases cristalinas na amostra.

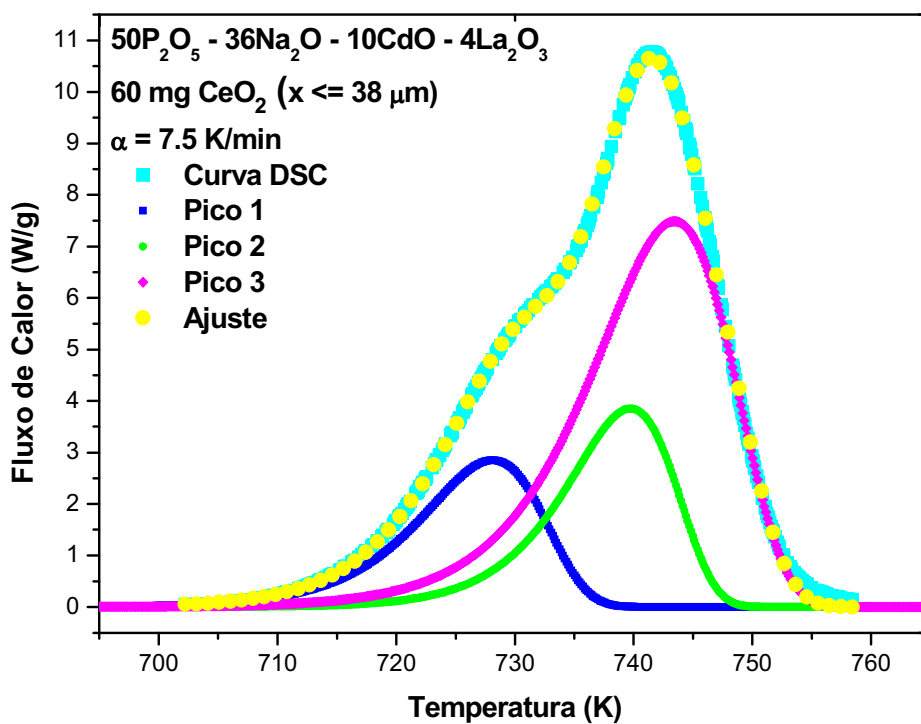
Apesar da tentativa de melhorar a resolução da análise a uma taxa mais baixa, não foi possível obter os picos separados, pois as transições devem estar muito próximas.

Com base nessa análise foi feita a resolução de sobreposição de três picos (fases identificadas na DRX) utilizando o programa baseado no modelo de cristalização não isotérmico de Kurajica.

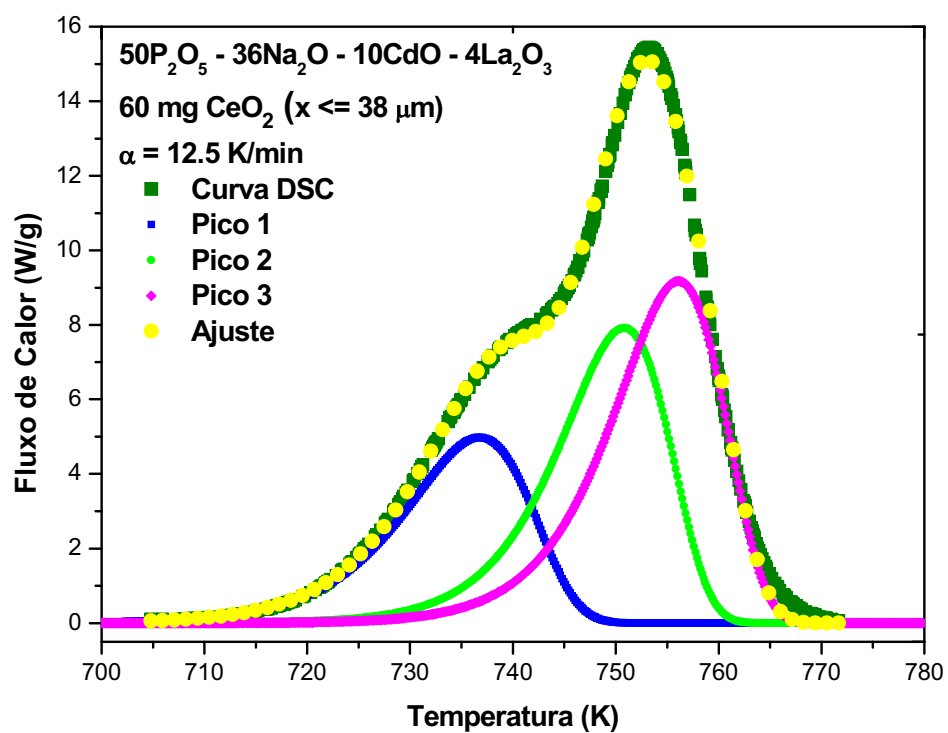
As figuras 5.14 (a), (b), (c), (d) e (e) ilustram a resolução da sobreposição de picos para as diferentes taxas de aquecimento. Por meio destes ajustes foram obtidas as temperaturas de cristalização (T_c) para cada fase, em cada taxa de aquecimento.



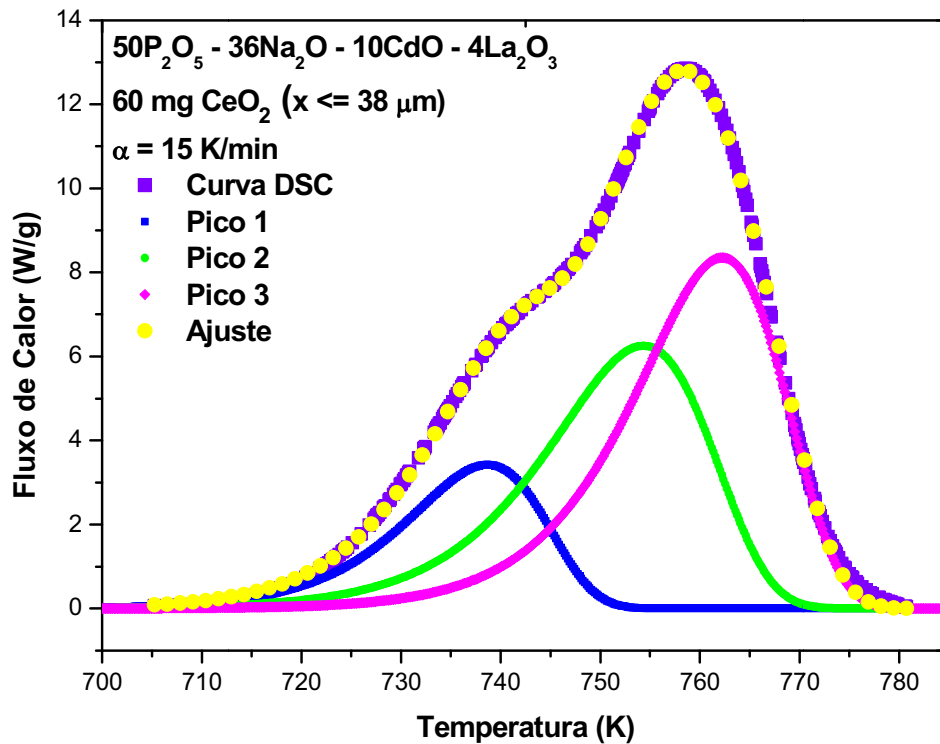
(b)



(c)



(d)

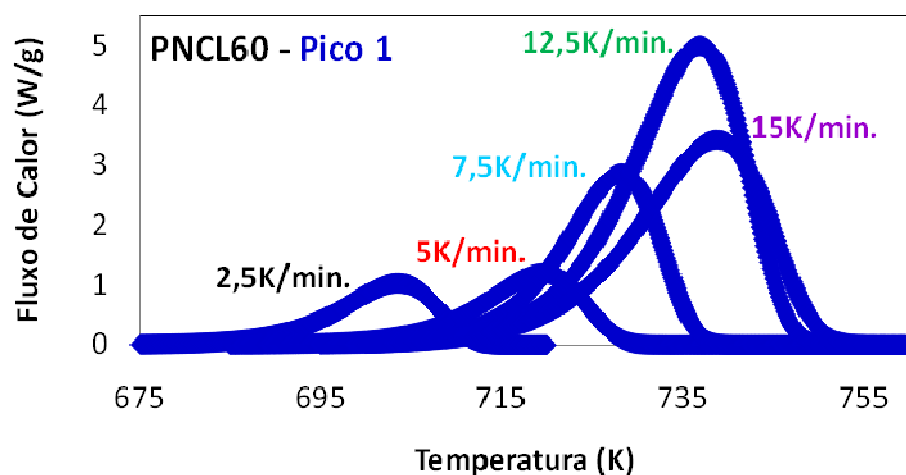


(e)

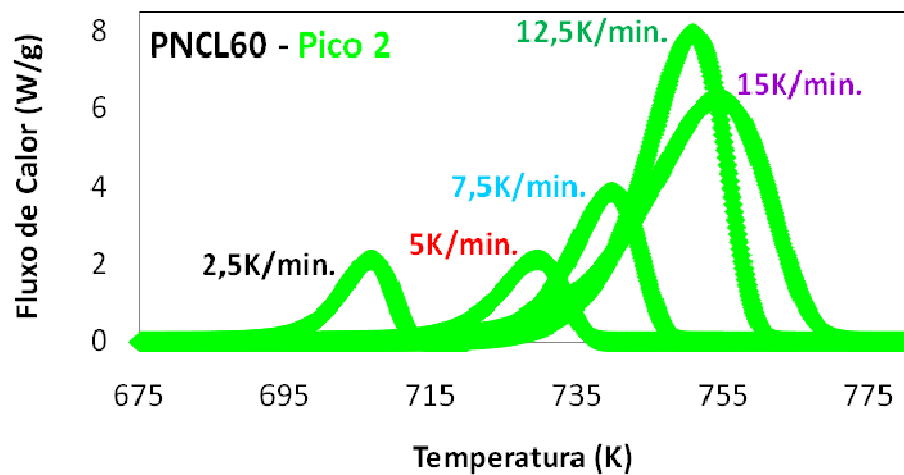
Figura 5.14: Resultado típico da sobreposição de picos para o sistema PNCL60 para as cinco taxas de aquecimento: (a) 2,5 (b) 5 (c) 7,5 (d) 12,5 e (e) 15 K/min.

Nestes termogramas o pico 1 pode estar associado à fase CeP₂, o pico 2 à fase NaCeP₂O₇ e o pico 3 à fase Na₃P (mais intenso na DRX e predominante no DSC).

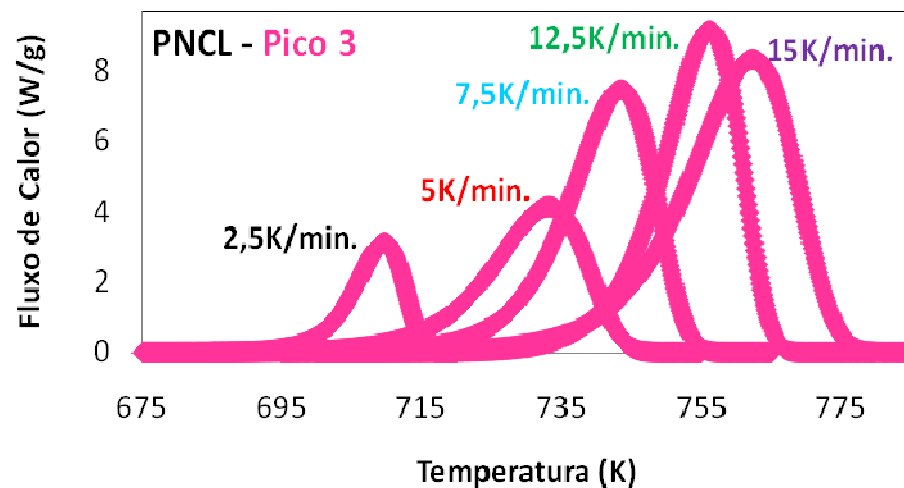
As **figuras 5.15 (a), (b) e (c)**, ilustram os ajustes dos picos 1, 2 e 3, respectivamente, seqüenciados em função da taxa de aquecimento.



(a)



(b)



(c)

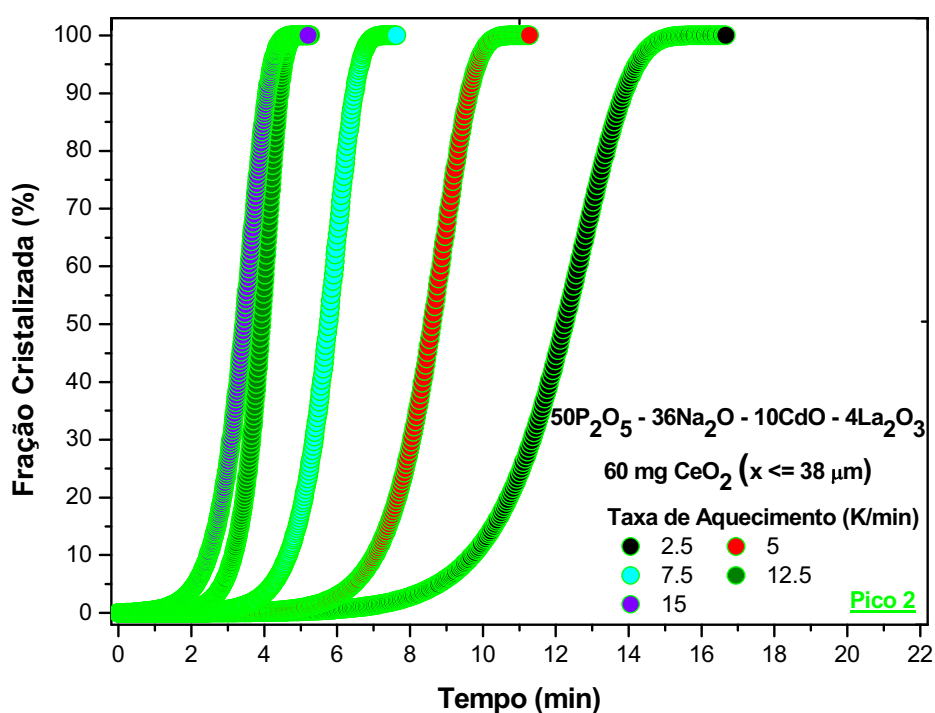
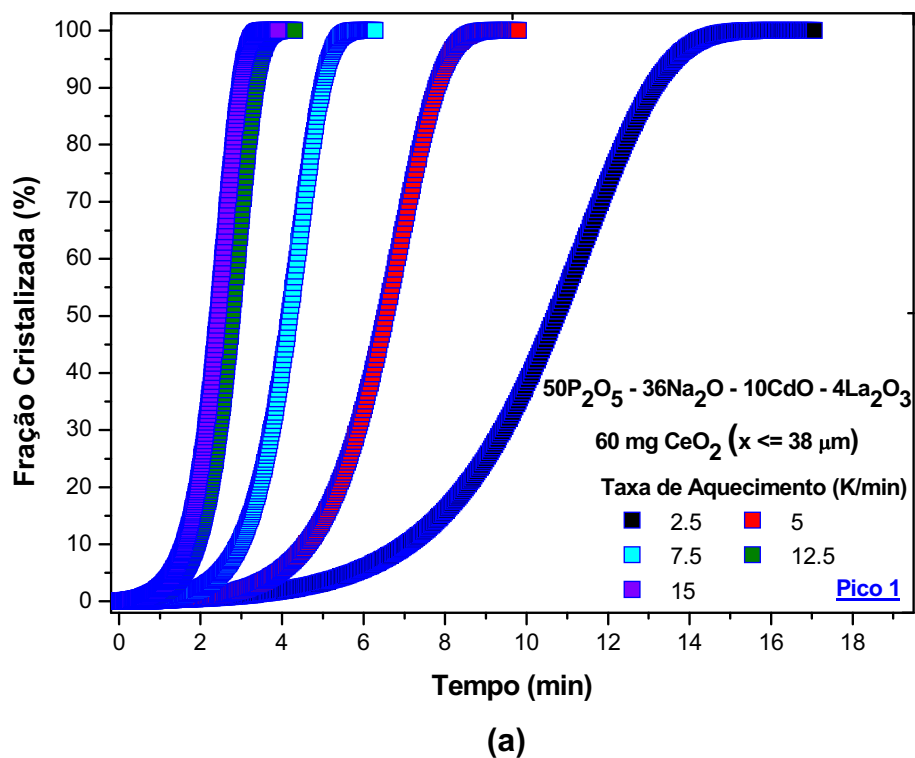
Figura 5.15: Ajustes dos picos (a) 1; (b) 2 e (c) 3 sob diferentes taxas de aquecimento para o sistema PNCL60.

Os ajustes foram efetivos, de acordo com o método de Kissinger, pois o aumento da taxa de aquecimento provocou o aumento na altura e o deslocamento dos picos para temperaturas maiores. Nestes ajustes, os picos 12,5 K/min. ficaram maiores que os picos 15 K/min., da mesma maneira que ocorreu nas curvas de DSC.

5.2.3.1 Fração cristalizada (x)

As **figuras 5.16 (a), (b) e (c)** ilustram a variação da fração cristalizada (%) com o tempo (min.) dos picos 1, 2 e 3, respectivamente, para diferentes taxas de aquecimento.

Observa-se que para a taxa de aquecimento de 2,5 K/min as fases CeP_2 (pico 1), NaCeP_2O_7 (pico 2) e Na_3P (pico 3) cristalizam totalmente em, aproximadamente, 17, 17 e 18 minutos, respectivamente.



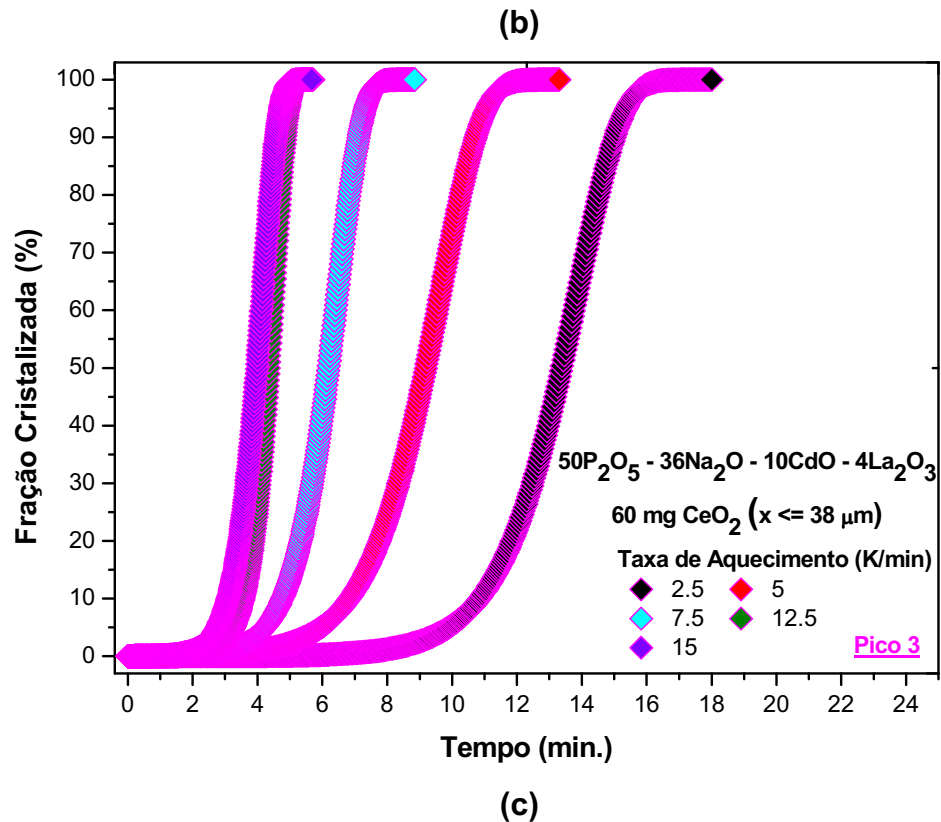


Figura 5.16: Variação da fração cristalizada (%) com o tempo (min) sob diferentes taxas de aquecimento para o sistema PNCL60 para os picos: (a) 1; (b) 2 e (c) 3.

As curvas de DSC são assimétricas (para todos os picos ajustados) com o máximo correspondendo ao valor da fração cristalizada igual a 0,63. Baseado no modelo de Kurajica, conclui-se que o crescimento das fases segue após a nucleação.

5.2.3.2 Energia de ativação (E_a) e fator de frequência (u)

Na **figura 5.17** a energia de ativação e o fator de frequência foram calculados pelo modelo de Kissinger, utilizando as temperaturas de pico e as taxas de aquecimento, para as três fases.

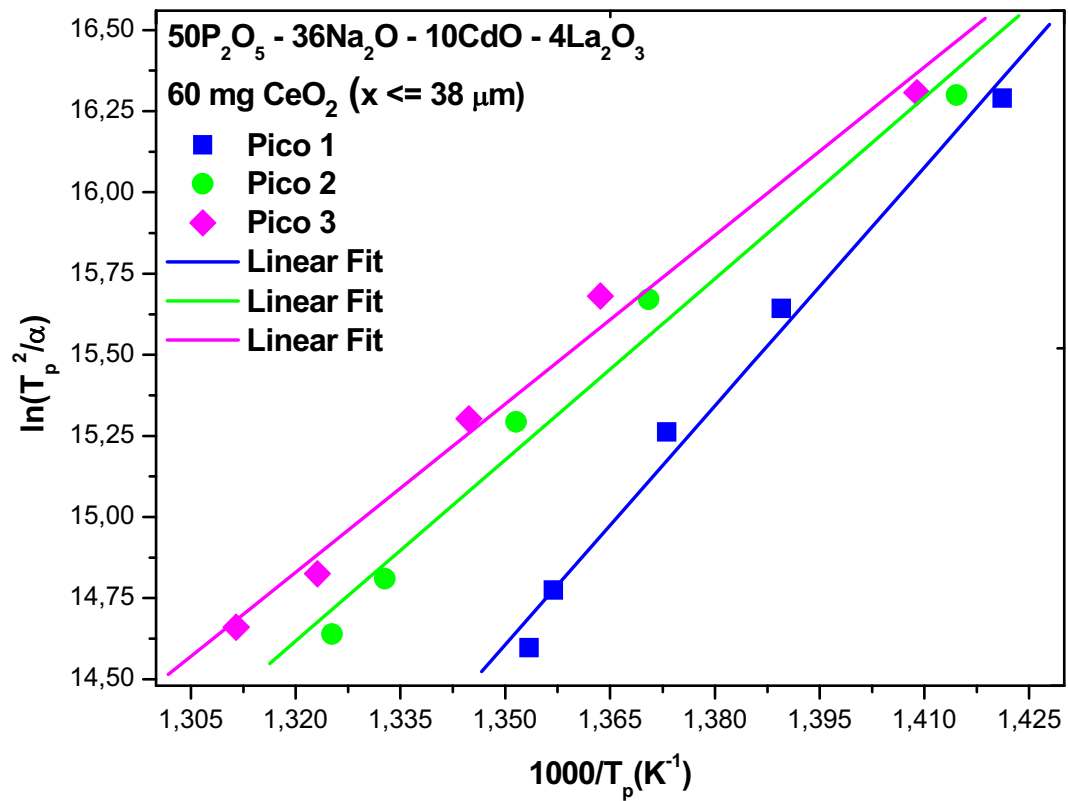


Figura 5.17: Gráfico do $\ln(T_p^2/\alpha)$ vs. $1000/T_p$ para o sistema PNCL60 para os três picos.

A **tabela 5.3** lista os valores obtidos para a energia de ativação e para o fator de frequência dos três picos de cristalização.

Tabela 5.3: E_a e ν para os picos de cristalização do sistema PNCL60.

	Energia de Ativação (kJ/mol)	Fator de Frequência (Hz)
Pico 1	$(2,0 \pm 0,1)10^2$	$2,69.10^{12}$
Pico 2	$(1,6 \pm 0,1)10^2$	$3,91.10^8$
Pico 3	$(1,44 \pm 0,09)10^2$	$5,15.10^7$

5.2.3.3 Coeficiente de Avrami (n)

De acordo com os valores de n calculados e mostrados no apêndice I, os valores de n calculados para os picos 1, 2 e 3 mostram:

$n_1 = 3,69$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação decrescente;

$n_2 = 5,88$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação crescente;

$n_3 = 5,67$: crescimento controlado por reação de interface com taxa de nucleação crescente.

Portanto, no sistema PNCL60, o crescimento da fase CeP_2 (pico 1) se dá por reação de interface com taxa de nucleação decrescente, com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(2,0 \pm 0,1)10^2$ kJ/mol e $2,69 \cdot 10^{12}$ Hz.

O crescimento da fase NaCeP_2O_7 (pico 2) se dá por reação de interface com taxa de nucleação crescente, com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(1,6 \pm 0,1)10^2$ kJ/mol e $3,91 \cdot 10^8$ Hz.

O crescimento da fase Na_3P (pico 3) se dá por reação de interface com taxa de nucleação crescente, com valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente iguais a $(1,44 \pm 0,09)10^2$ kJ/mol e $5,15 \cdot 10^7$ Hz.

A **tabela 5.4** lista os valores da E_a para os picos de cristalização dos sistemas PNCL20 e PNCL60, para comparação.

Tabela 5.4: E_a e ν para os picos de cristalização dos sistemas PNCL20 e 60.

	Energia de Ativação (kJ/mol) PNCL20	Energia de Ativação (kJ/mol) PNCL60
Pico 1	$(2,5 \pm 0,2)10^2$	$(2,0 \pm 0,1)10^2$
Pico 2	$(1,9 \pm 0,1)10^2$	$(1,6 \pm 0,1)10^2$
Pico 3	$(1,79 \pm 0,06)10^2$	$(1,44 \pm 0,09)10^2$

A energia de ativação das três fases do sistema PNCL60 diminui em relação ao sistema PNCL20, ou seja, o aumento de CeO_2 no sistema vítreo facilita a formação de novas fases cristalinas.

A **tabela 5.5** mostra a comparação dos mecanismos de cristalização para os sistemas PNCL20 e PNCL60. Observa-se que ambos apresentam crescimento controlado por reação de interface.

Tabela 5.5: Coeficiente de Avrami e mecanismo de cristalização dos sistemas PNCL20 e 60 para cada pico.

	Coeficiente de Avrami PNCL20	Mecanismo de Cristalização PNCL20	Coeficiente de Avrami PNCL60	Mecanismo de Cristalização PNCL60
Pico 1	2,96	Reação de interface Taxa de nucleação nula.	3,69	Reação de interface Taxa de nucleação decrescente
Pico 2	3,53	Reação de interface Taxa de nucleação decrescente	5,88	Reação de interface Taxa de nucleação crescente
Pico 3	3,36	Reação de interface Taxa de nucleação decrescente	5,67	Reação de interface Taxa de nucleação crescente

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

O modelo cinético não isotérmico de resolução de picos sobrepostos, proposto por Kurajica, é eficaz no ajuste do modelo matemático das curvas de cristalização, tornando possível a utilização da equação de Kissinger no ajuste de picos de cristalização superpostos.

6.1 Sistema vítreo TNLV: 80TeO₂ - 10Nb₂O₅ - 8Li₂O - 2V₂O₅

Os resultados mostram que acontecem três processos de cristalização identificados como: Li₂Te₂O₅ (pico 1), β-(Nb, V)₂O₅ (pico 2) e Li₂Nb₃₂O₈₁ (pico 3); sendo um deles predominante (Pico 1).

A energia de ativação de cristalização das três fases varia de 158 a 215 kJ/mol, similar aos valores encontrados para vidros teluretos (**tabela 5.6**).

Tabela 5.6: Energia de ativação, fator de frequência e coeficiente de Avrami para cada pico do sistema TNLV.

	Energia de Ativação (kJ/mol)	Fator de Frequência (Hz)	Coeficiente de Avrami
Pico 1	$(2,0 \pm 0,1)10^2$	$7,91.10^{11}$	4,91
Pico 2	$(1,9 \pm 0,1)10^2$	$3,19.10^{10}$	4,24
Pico 3	$(1,8 \pm 0,2)10^2$	$3,12.10^9$	2,81

Baseando-se nos valores obtidos para o coeficiente de Avrami (n), conclui-se que o crescimento se dá em três dimensões com reação de interface: n1 e n2 com taxas de nucleação crescentes; e n3 com taxa de nucleação decrescente.

6.2 Sistemas vítreos PNCL20 e PNCL60: $50\text{P}_2\text{O}_5$ - $36\text{Na}_2\text{O}$ - 10CdO - $4\text{La}_2\text{O}_3$ (20 e 60 mg de CeO_2)

Os resultados mostram a ocorrência de várias fases com predominância de três processos de cristalização, para os dois sistemas vítreos, identificados como: CeP_2 (pico 1), NaCeP_2O_7 (pico 2) e Na_3P (pico 3).

O valor calculado para a energia de ativação (E_a) do sistema PNCL20 variou de 173 a 276 kJ/mol, enquanto que para o sistema PNCL60 variou de 135 a 218 kJ/mol, que são coerentes com a energia de ativação dos vidros fosfatos (**tabelas 5.7 e 5.8**).

Tabela 5.7: Energia de ativação (E_a), fator de frequência (ν) e coeficiente de Avrami (n) para cada pico do sistema PNCL20.

	E_a (kJ/mol)	ν (Hz)	n
Pico 1	$(2,5 \pm 0,2)10^2$	$2,70.10^{16}$	2,96
Pico 2	$(1,9 \pm 0,1)10^2$	$1,78.10^{11}$	3,53
Pico 3	$(1,79 \pm 0,06)10^2$	$3,26.10^{10}$	3,36

Tabela 5.8: Energia de ativação (E_a), fator de frequência (ν) e coeficiente de Avrami (n) para cada pico do sistema PNCL60.

	E_a (kJ/mol)	ν (Hz)	n
Pico 1	$(2,0 \pm 0,1)10^2$	$2,69.10^{12}$	3,69
Pico 2	$(1,6 \pm 0,1)10^2$	$3,91.10^8$	5,88
Pico 3	$(1,44 \pm 0,09)10^2$	$5,15.10^7$	5,67

Baseando-se nos valores obtidos para o coeficiente de Avrami (n), conclui-se que para o sistema PNCL20 o crescimento se dá em três dimensões com reação de interface: n_1 com taxa de nucleação nula; e n_2 e n_3 com taxas de nucleação decrescentes. Para o sistema PNCL60 o crescimento também se dá em três dimensões com reação de interface: n_1 com taxa de nucleação decrescente, e n_2 e n_3 com taxas de nucleação crescentes.

Observa-se que o sistema PNCL20 possui maior energia de ativação que o sistema PNCL60 e também que a taxa de cristalização é maior para o sistema PNCL60. Isto mostra que o Cério, que é da família das terras raras, age a favor da cristalização. A análise de DRX confirma este resultado, mostrando que os picos característicos das fases contendo Ce, tornam-se mais intensos e mais finos no sistema PNCL60.

REFERÊNCIAS

- (1) AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. São Paulo: Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint-Gobain – Vidros Brasil- CETEV, 2000. 37 p.
- (2) SANTOS, J. V. **Estudo de vidros fostatos dopados com terras raras para aplicação em fibras ópticas e guias de ondas planares**. 2006. 124f. Dissertação (Mestre em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- (3) ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**, Edição especial, Fevereiro de 2001. p. 9-20.
- (4) CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
- (5) REIS, I. C. Estudos das propriedades ópticas em função da composição e tratamento térmico de vidros do sistema B_2O_3 -SrO-PbO- TiO_2 . 2005. 200f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- (6) CARDOSO, A. V. et al. **Ciência dos materiais multimídia**. Belo Horizonte: Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, 2005. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org>>. Acesso em: 10 nov. 2008.
- (7) ORÉFICE, R. **Conceitos sobre polímeros**. Belo Horizonte: UFMG, Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/r8.htm>>. Acesso em: 20 nov. 2008.
- (8) GARCIA, A. **Solidificação**: fundamentos e aplicações. Campinas: UNICAMP, 2000. 399 p.
- (9) ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. MA. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. Group of Glassy and Ceramic Materials, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, C/Serrano Galvache 4, 28033 Madrid, Spain. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 26, n.9, p.1647–1652, 2006.

- (10) LIGERO, R. A. et al. A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real, Spain. **Journal of Materials Science**, Berlim, v.26, n1, p.211 – 215, 1991.
- (11) VÁZQUEZ, J. et al. Generalization of the Avrami equation for the analysis of non-isothermal transformation kinetics. Application to the crystallization of the $\text{Cu}_{0.20}\text{As}_{0.30}\text{Se}_{0.50}$ alloy. Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Spain. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v.61, n.4, p.493–500, 2000.
- (12) GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO, E. D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli(sebacato de decametileno). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP. **Química Nova**, São Paulo, v.26, n.2, p. 202-207, 2003.
- (13) CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curves. Department of Materials Science and Engineering and Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois, USA. **Materials Science and Engineering B60**, Lausanne, v.60, n.3, p.194 – 199, 1999.
- (14) NASCIMENTO, N. F.; SILVA, N. T.; THIM, G. P. Estudo de cinética de cristalização de mulita. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA – ENCITA, 9., São José dos Campos, 2003. **Artigos e resumos...** São José dos Campos: ITA, 2003. 6 p. Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br/ixencita/artigos/FundNatalia.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2008.
- (15) CAMPOS, A. L. et al. Crystallization kinetics of orthorhombic mullite from diphasic gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 304, n. 1-3, p. 19 – 24, 2002.
- (16) MATUSITA, K.; KOMATSU, T.; YOKOTA, R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. **Journal of Materials Science**, Berlim, v. 19, n. 1, p. 291-296, 1984.
- (17) LEMOS A. B. Generalidades da análise térmica. **ITAL**, São Paulo, v. 15, n. 3, p. 4, 2003.
- (18) LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. São Paulo: Ed. E-papers, 2001. 366 p.
- (19) KAHN, H. **Difração de raios X**. [S.l.]: EbaH!, 2006. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/difracao-pdf-pdf-a669.html>>. Acesso em: 01 out. 2009.

- (20) KURAJICA, S.; BEZJAK, A.; TKALCEC, E. Resolution of overlapping peaks and the determination of kinetic parameters for the crystallization of multicomponent system from DTA or DSC curves: I. Non-isothermal kinetics. Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Croatia. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 288, n. 1-2, p. 123–135, 1996.
- (21) ROJAS, R. F. C. **Preparação e caracterização de vidros à base de óxido de telúrio para óptica não linear**. 1994. 92f. Dissertação (Mestre em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghi – IFGW, Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, 1994.
- (22) BARANOV, A. V. et al. Giant hyper-Raman scattering of higher orders and symmetry of scattering centers. **Optics and Spectroscopy**, USSR, v. 56, n. 4, p. 355-356, 1984.
- (23) GALEENER, F. L.; LUCOVSKY, G. Longitudinal optical vibrations in glasses: GeO_2 and SiO_2 . Palo Alto, **Physical Review Letters**, Estados Unidos, v. 37, n. 22, p. 1474-1478, 1976.
- (24) DOWEIDAR, H. et al. Infrared spectra of Fe_2O_3 – PbO – P_2O_5 glasses, **Vibrational Spectroscopy**, Grã-Bretanha, v. 37, n. 1, p. 91-96, 2005.
- (25) MOUSTAFA, Y. M.; EL-ADAWY, A. Structural and physical properties of Iron oxychloride phosphate glasses. **Physica Status Solidi A**, Berlin, v. 179, n. 1, p. 83-93, 2000.
- (26) CHENG P-T; GRABHER JJ; LEGEROS RZ Effects of magnesium on calcium phosphate formation. **Magnesium**, Detroit, v. 7, n. 3, p. 123-132, 1988.
- (27) ZARAYCKI, J. **Glasses and vitreous state**. New York: Cambridge University, 1991. p. 23-75.
- (28) BORGES, V. G. **Caracterização de sistemas vítreos baseados no formador B_2O_3 e P_2O_5 dopados com CeO_2** . 2006. 157 f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Ilha Solteira, 2006.

Apêndice A

1 – Crescimento controlado por reação de interface (poliedros)

Condições de transformação	n	m
Taxa de nucleação crescente	maior que 4	3
Taxa de nucleação constante	4	3
Taxa de nucleação decrescente	entre 3 e 4	3
Taxa de nucleação nula (saturação de sítios)	3	3

2 – Crescimento controlado por reação de interface (placas)

Condições de transformação	n	m
Taxa de nucleação crescente	maior que 3	2
Taxa de nucleação constante	3	2
Taxa de nucleação decrescente	entre 2 e 3	2
Taxa de nucleação nula (saturação de sítios)	2	2

3 – Crescimento controlado por difusão (poliedros)

Condições de transformação	n	m
Taxa de nucleação crescente	maior que 2,5	1,5
Taxa de nucleação constante	2,5	1,5
Taxa de nucleação decrescente	entre 1,5 e 2,5	1,5
Taxa de nucleação nula (saturação de sítios)	1,5	1,5

4 – Crescimento controlado por reação de interface (agulhas) ou difusão (placas)

Condições de transformação	n	m
Taxa de nucleação crescente	maior que 2	1
Taxa de nucleação constante	2	1
Taxa de nucleação decrescente	entre 1 e 2	1
Taxa de nucleação nula (saturação de sítios)	1	1

5 – Crescimento controlado por difusão (agulhas)

Condições de transformação	n	m
Taxa de nucleação crescente	maior que 1,5	0,5
Taxa de nucleação constante	1,5	0,5
Taxa de nucleação decrescente	entre 0,5 e 1,5	0,5
Taxa de nucleação nula (saturação de sítios)	0,5	0,5